

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFETS PHOTOTHERMOÉLECTRIQUES DANS LES FILMS DE
NANOTUBES DE CARBONE

BENOIT CARDIN ST-ANTOINE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR

(GÉNIE PHYSIQUE)

OCTOBRE 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

EFFETS PHOTOTHERMOÉLECTRIQUES DANS LES FILMS DE NANOTUBES DE
CARBONE

présentée par : CARDIN ST-ANTOINE Benoit

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph.D., président

M. MÉNARD David, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MARTEL Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. MASUT Remo A, Ph.D., membre

M. LÉONARD François, Ph.D., membre

DÉDICACE

À mes très chers parents,

*Je ne saurais témoigner en mots de ma reconnaissance
pour votre dévouement et votre présence inestimables.*

REMERCIEMENTS

Cette thèse représente la conclusion d'une belle aventure, qui n'aurait pas été aussi enrichissante sans la présence et le support d'un entourage exceptionnel. Je tiens dans les prochaines lignes à souligner, de tout cœur, l'aide précieuse de ces personnes.

Tout d'abord, je veux remercier mes directeurs David Ménard et Richard Martel, qui m'ont soutenu dans les moments de doute et ont entretenu, par de stimulantes discussions, ma passion pour la recherche. Vous avez été des guides inspirants. Je suis d'ailleurs très reconnaissant de la confiance que vous m'avez accordée, en me laissant libre d'avancer mon projet selon mes aspirations. J'ai eu beaucoup de plaisir à œuvrer avec vous, et ces belles années passées dans vos laboratoires resteront gravées dans ma mémoire.

J'aimerais remercier les membres de mon jury, Remo Masut, Oussama Moutanabbir et François Léonard, pour le temps consacré à une lecture attentive de cette thèse. Je vous suis reconnaissant de vos commentaires, qui auront contribué à améliorer la clarté du texte.

J'ai eu la chance de côtoyer une équipe formidable qui a su égayer autant les moments passés en laboratoire qu'autour d'une table à dîner. Je remercie tous les membres, présents et passés. Un merci spécial à Carla Aguirre et Stéphane Auvray, de m'avoir pris sous leur aile en m'initiant aux secrets du laboratoire. Je remercie également les chimistes de notre groupe, Janie Cabana, François Lapointe et Nathalie Tang, pour les nombreuses consultations qu'ils m'ont accordées. Je garde un souvenir très agréable de chacune de mes collaborations, avec Élyse Adam, Maxime Trudel, François Meunier, Mathieu Paillet, Philippe Gagnon, Maxime Biron, Étienne Gaufrès, Patrick Lavoie et May Choueib. J'ai beaucoup apprécié le dynamisme de nos collaborations. Je veux aussi souligner l'aide considérable que m'ont apportée Pierre Lévesque, Khalid Laaziri et Joël Bouchard, dans l'élaboration et la conception des différents montages expérimentaux. Leurs connaissances techniques et leur disponibilité ont été de précieux alliés. Merci à Philippe

Vasseur, Marie-Hélène Bernier et Christophe Clément, pour avoir simplifié mes passages au LMF, par leur expérience et leurs conseils avisés.

J'aimerais chaleureusement remercier mes parents, qui m'ont toujours encouragé dans mes études et m'ont poussé afin que j'aille jusqu'au bout de mes rêves. Merci à ma famille de m'avoir accompagné pendant les hauts et les bas de cette aventure. Une pensée spéciale à mes deux sœurs, pour leur présence pendant les journées de rédaction.

Et finalement, je tiens à remercier ma douce Catherine, qui a illuminé ces trois dernières années. Ta présence et tes encouragements ont été des facteurs clés dans la réalisation de cette thèse.

RÉSUMÉ

Les réseaux de nanotubes de carbone représentent un matériau prometteur dont le potentiel a été pressenti pour une variété d'applications technologiques. Récemment, leurs perspectives en optoélectronique ont dû être repensées après qu'un rapport eut démontré que la photoconductivité de films suspendus de nanotubes était dominée par des mécanismes d'origine thermique (liés à un effet bolométrique). Cette observation contrastait diamétralement avec des interprétations précédentes, qui associaient, entre autres, la photoréponse à la dissociation d'un exciton causée par un champ électrique. De plus, elle laissait entrevoir un rôle potentiellement déterminant lié au chauffage radiatif pour ce type de systèmes.

Cette thèse vise à explorer l'importance des effets d'un tel chauffage radiatif et de leurs intérêts dans un contexte thermoélectrique. Cette investigation mérite une attention particulière en raison du coefficient Seebeck élevé des nanotubes semi-conducteurs (pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{V/K}$). En étudiant les effets photo-thermoélectriques présents dans des réseaux de nanotubes, notre travail permet de mieux comprendre l'interaction entre la lumière et ce système complexe, où les jonctions nanotube-nanotube jouent un rôle dominant. Dans notre démarche, une attention particulière a été accordée aux films suspendus, soit une configuration dans laquelle les effets de chauffage sont favorisés, afin d'évaluer le potentiel des nanotubes pour d'éventuelles applications.

Dans la première partie de la thèse, la contribution d'origine thermique de la photoréponse d'un système thermoélectrique a été dérivée à partir d'un bilan d'énergie. En l'absence de courant électrique, cette contribution est apparue essentiellement liée à une modification de température, qui se calcule à l'aide de l'équation de Fourier. Cette équation a été résolue dans un cas particulier, soit celui d'un film de nanotubes suspendu entre deux électrodes massives. En posant certaines hypothèses, telles une convection et une radiation négligeables, une conductivité thermique et une absorption optique indépendantes du dopage, et une élévation de température relativement faible ($\leq 20\text{ K}$), nous avons montré qu'une illumination locale induisait un profil de température triangulaire. Or, pour un tel profil, une relation simple a été déduite reliant la dérivée du photovoltage par rapport à la position de l'illumination avec la valeur locale du coefficient Seebeck. Cette relation constitue un élément clé de cette thèse, puisqu'elle montre comment

interpréter une mesure de balayage du photovoltage afin d'en extraire le profil de coefficient Seebeck sur l'ensemble du film suspendu.

Dans la suite de la thèse, la validité de notre modèle a été examinée expérimentalement. Pour y arriver, un protocole a été développé afin de préparer des films suspendus au-dessus de tranchées de plusieurs millimètres de longueur. Le séchage de ces films, à la sortie du bain d'acétone, représente une étape critique dans la fabrication de films suspendus. Les risques importants de rupture, pour des films avec une épaisseur de moins de 200 nm, ont d'ailleurs justifié le recours à un sécheur supercritique.

Une caractérisation du photovoltage de ces films suspendus a été entreprise, dont les résultats ont été présentés dans un premier article incorporé dans le corps de cette thèse. Les expériences ont consisté à balayer avec une illumination locale des films suspendus qui avaient été soumis à un recuit par courant. Sur la base de plusieurs observations, nous avons argué que le mécanisme responsable de cette photoréponse est indépendant de la barrière Schottky située aux jonctions entre le film et les électrodes métalliques. À l'opposée, les dépendances de cette photoréponse vis-à-vis de multiples paramètres (longueur et température du film, longueur d'onde de l'illumination et dépendance temporelle) sont toutes cohérentes avec le modèle photo-thermoélectrique que nous avons proposé. Après avoir estimé la conductivité thermique du film de nanotubes, nous avons pu extraire du balayage du photovoltage un profil du coefficient Seebeck (à une constante près), en utilisant la relation déduite à partir de notre modèle théorique. Ce profil de coefficient Seebeck, qui présente une diminution du coefficient Seebeck dans la région centrale du film (d'environ $25 \mu\text{V/K}$), a été expliqué par la désorption thermique non-uniforme d'espèces dopantes de type P induite par un courant électrique.

Négligé dans le modèle, le rôle des contacts a été investigué plus en profondeur en examinant la photoconductivité de films déposés sur substrat. Les résultats de cette analyse ont été publiés dans un second article. L'étude de nombreux paramètres (géométrie des films, propriétés du substrat, nature des électrodes métalliques, dépendance temporelle, conditions d'illuminations) a révélé la prédominance des effets photo-thermoélectriques, même pour des films déposés sur des substrats. Dans cette configuration, des maxima de photoréponse apparaissent localisés à la jonction entre le film et le contact métallique, en raison de la différence de coefficients Seebeck entre les différents matériaux. Néanmoins, cette photoréponse, observée pour des films déposés

sur des substrats de verre, est fortement dépendante des propriétés de diffusion de la chaleur du substrat. Ces résultats ouvrent la voie à une optimisation de ces effets, afin de l'utiliser dans d'éventuels dispositifs photo-thermoélectriques. Inversement, ils montrent également la condition à rechercher pour que l'effet des contacts soit négligeable, une contrainte qui avait été posée dans notre modélisation théorique de la photoréponse d'un film suspendu.

Après avoir vérifié l'importance des effets photo-thermoélectriques, nous avons cherché à démontrer l'intérêt de leur caractérisation dans diverses situations. Pour y parvenir, nous avons préparé de nouveaux échantillons présentant une excellente diffusion de la chaleur au niveau des électrodes (métalliques) et dont la géométrie permettait de mesurer le coefficient Seebeck de l'ensemble du film suspendu. Grâce à cette dernière mesure, le profil de coefficient Seebeck local a pu être déduit de façon absolue. Le balayage du photovoltage a donc été utilisé comme outil de caractérisation afin de suivre l'évolution des propriétés (coefficient Seebeck local et niveau de dopage local) d'un film suspendu de nanotubes pendant des recuits par courant d'intensités croissantes. Nous avons observé une variété de profils de photovoltage, tous anti-symétriques, et dont l'évolution suivait trois tendances différentes. Une analyse des profils de coefficients Seebeck correspondants a suggéré une désorption d'une espèce faiblement liée suivie d'une seconde désorption, à plus haute température, d'espèces dopantes de type P, telles des groupements nitriques et le couple rédox eau-dioxygène. Le rôle du dioxygène a également été examiné plus attentivement grâce à des expériences où le gaz a été injecté dans la chambre. Une exposition prolongée au dioxygène a résulté en une lente inversion de la photoréponse des films de nanotubes, laquelle a été expliquée par un transfert de charges entre le dioxygène et les nanotubes, à travers le couple rédox eau-dioxygène. Le modèle a également permis de mettre en lumière l'importance des pertes de chaleur liées à la présence de molécules gazeuses dans la chambre. Pour y parvenir, l'évolution de la photoréponse a été suivie pendant que du diazote, un gaz non dopant, était progressivement introduit dans la chambre. Les photoréponses, dans un régime de faibles pressions (inférieures à 1 Torr) ont été correctement modélisées à partir de profils de température non triangulaires obtenues avec l'hypothèse d'un coefficient de transfert thermique par convection constant pour l'ensemble du film.

Nous avons ensuite exploré le potentiel des films suspendus de nanotubes pour des perspectives de photodétection et de conversion lumineuse basées sur des effets photo-thermoélectriques. À

partir de notre modèle, nous avons déduit le profil de coefficient Seebeck qui générerait théoriquement la photoréponse maximale, soit un coefficient Seebeck maximal sur une moitié du film et minimal sur l'autre. Dans cette configuration, le film fonctionne comme une thermopile, où les nanotubes de carbone combinent les rôles d'élément absorbant et de thermocouple. Un prototype de cette thermopile, soit la première thermopile à base de nanotubes de carbone, a été réalisé. Afin d'approcher expérimentalement cette solution idéale, nous avons formé une jonction PN dans un film suspendu en évaporant du potassium sur une moitié du film alors que l'autre moitié était dopée avec des résidus d'acide nitrique. Les performances du détecteur ont été caractérisées dans le visible et le proche infrarouge, et notre détectivité de $2 \cdot 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2}$, combinée avec un temps de réponse de 36 ms, se comparait favorablement avec celle rapportée pour des bolomètres à base de nanotubes. Différentes avenues ont été identifiées afin d'améliorer la détectivité de notre thermopile et d'approcher celle des meilleures détecteurs thermiques non refroidis. Notons que les performances de notre thermopile augmenteront à mesure que le facteur de mérite ($ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$) des films de nanotubes sera optimisé. Notre travail a également souligné l'intérêt des détecteurs thermiques avec des nanotubes pour la détection terahertz, soit une gamme spectrale où les nanotubes présentent une bande d'absorption importante.

Dans la perspective d'une optimisation du facteur de mérite ZT , nous nous sommes ensuite intéressés aux dépendances du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique des films de nanotubes relativement à leur densité de porteurs. Nous avons montré les difficultés d'une telle caractérisation pour des films ultraminces en recourant à un dopage par une grille électrostatique. Une seconde approche a été explorée, dans laquelle un liquide ionique est utilisé pour moduler le potentiel chimique dans les films. Nous avons ainsi caractérisé les propriétés thermoélectriques de films de nanotubes monoparois et doubles-parois et avons observé une importante modulation dans les valeurs de coefficient Seebeck (jusqu'à $70 \text{ } \mu\text{V/K}$). Nos résultats ont démontré le potentiel de cette méthode pour l'étude et l'optimisation des propriétés thermoélectriques de films de nanotubes.

Les performances maximales d'une thermopile basée sur un film de nanotubes ont ensuite été examinées dans des contextes de détection ou de génération thermoélectrique. Pour ces deux types d'applications, l'analyse a fait ressortir, outre le rôle capital du facteur de mérite ZT , l'importance de considérer la radiation thermique. En effet, la radiation devient non-négligeable

lorsqu'on cherche à optimiser le rendement de la thermopile, en amincissant par exemple l'épaisseur du film ou en augmentant sa longueur. Ainsi, le modèle théorique qui néglige la radiation et permet de déduire le coefficient Seebeck des nanotubes à partir de la dérivée du PV, peut entraîner une erreur appréciable dans ces conditions (i.e. pour des films avec une épaisseur de 150 nm et une longueur de 2,6 mm).

Finalement, les perspectives futures que suscitent ces travaux sont abordées dans la conclusion de cette thèse. On discute notamment de la généralisation d'effets photo-thermoélectriques à d'autres systèmes, tels l'hétérojonction entre des nanotubes et un semi-conducteur massif ou la jonction PN dans un nanotube individuel. De plus, différentes possibilités sont évoquées afin d'optimiser le facteur de mérite ZT des films de nanotubes de carbone et faire de ce matériau un candidat sérieux pour des applications thermoélectriques.

ABSTRACT

Carbon nanotube networks offer promising perspectives for a variety of technological applications, such as photovoltaic or light detection. Their potential in optoelectronic has been recently reconsidered after the recognition that thermal mechanisms (through a bolometric effect) were dominating the photoconductivity of free-standing nanotube films. This finding contrasted with previous reports for which the photoresponse stemmed from the dissociation of excitons due to an electric field. Moreover, it revealed that the effect of the radiative heating for such materials should not be neglected.

This thesis aimed at exploring the significance of such heating and its interest in a thermoelectric perspective. This investigation deserved special attention because of the large Seebeck coefficients of semiconducting nanotubes (up to hundreds of $\mu\text{V/K}$). By studying the photo-thermoelectric effects arising in nanotube films, our work developed a better understanding of the interaction between a local illumination and the network, where the nanotube-nanotube junctions play a dominant role in transport. In our approach, a special attention was given to suspended films, a configuration that maximizes the radiative heating in order to assess the potential of carbon nanotubes in photo-thermoelectric applications.

In the first part of the thesis, the thermal response of a material to a local illumination was modeled. In the absence of an electric current, photo-thermal effects should arise because of the non-uniform temperature profile, calculated using the Fourier equation. This equation was solved for the particular case of nanotube films suspended in vacuum between two massive electrodes. Under several assumptions, neglecting for instance the convection and radiation mechanisms, considering a thermal conductivity and an optical absorption independent of the doping level, and a relatively weak temperature rise ($\leq 20\text{ K}$), we found that a local illumination induces a triangular temperature profile. For such profile, a simple equation was obtained relating the photovoltage profile and the local Seebeck coefficient of the film. This relation represented an important finding, since it showed how a scanning photovoltage measurement can be used to extract the Seebeck coefficient profile of the entire suspended film.

In the following, our model was validated experimentally. In order to do so, a protocol was developed to suspend nanotube films over trenches of several millimeters in length. The drying of these films, after the dissolution of the filter in an acetone bath, represents a critical step in the fabrication process. For thin nanotube films, this difficulty was overcome using a supercritical dryer, which prevents the rupture of the film.

The photovoltage of these suspended films was characterized and the results were published in a paper incorporated in the body of the thesis. The photoresponse after a current anneal of the nanotube films was investigated using scanning measurements with a local illumination. Based on several observations, we argued that the mechanism responsible for the photoresponse was independent of the Schottky barrier, located at the junctions between the film and the metallic electrodes. On the contrary, the dependencies of the photoresponse with multiple parameters (the length of the film, the film temperature, the wavelength of the illumination and the time dependency) were all consistent with a photo-thermoelectric model. Using estimates of the thermal conductivity of the film, we were able to extract the relative local Seebeck coefficients of the suspended film through the relation derived from our theoretical model. The Seebeck coefficient profile, which decreases in the central region of the film, was explained by the non-uniform desorption of P-type doping species induced by the current annealing procedure.

Neglected in our model, the role of the contacts was further investigated by examining the photoconductivity of films deposited on substrate. The results of this analysis were published in a second paper. From an extensive study of the many parameters involved (geometry of the films, substrate properties, nature of the electrodes and conditions of illumination), we found that a photo-thermoelectric effect is also dominating the photoresponse of films deposited on a substrate. In this configuration, the photoresponse maxima are located at the junctions between the film and the electrodes, and the amplitude is related to the Seebeck coefficient difference of the materials. Our study reveals that the photoresponse, observed for films deposited on glass slides, is highly dependent on the thermal properties of the substrate. These findings pave the way for an optimization of the photoresponse of the films, and for their possible integration in photo-thermoelectric devices. Conversely, they also instruct about how to prepare samples exhibiting a weak photoresponse at the contacts, a condition which was assumed in our theoretical modeling of the photoresponse in suspended films.

Once the significance of the photo-thermoelectric mechanisms assessed, the potential uses provided by our model were investigated. New samples were prepared, for which the heat diffusion in the (metallic) electrodes was excellent and with a configuration suitable for the measurement of the Seebeck coefficient of the entire suspended film. Using our model, the latter measurement allowed us to extract the profile of the local Seebeck coefficients. Therefore, the scanning photovoltage could be used as a characterization tool to monitor the properties (local Seebeck coefficient and doping state) of suspended nanotube films. This feature was demonstrated by analyzing the evolution of nanotube films after various current anneals of increasing intensity. We observed a multitude of photovoltage profiles, all anti-symmetric, whose evolution followed three different patterns. An analysis of the corresponding Seebeck coefficient profiles suggests an initial desorption of weakly bound species followed by the desorption of P-type dopant species (probably nitric groups and dioxygen-water redox couple). The role of the latter was also examined more carefully, in experiments where dioxygen was injected inside the chamber. Prolonged exposure to dioxygen resulted in a slow reversal of the photoresponse for films previously current annealed in vacuum. This inversion was attributed to a slow charge transfer by the redox reaction, involving water and dioxygen species on the nanotubes. Our model was also used to assess the importance of the heat dissipation associated to the presence of gas molecules inside the chamber. The evolution of the photoresponse was monitored when dinitrogen, a non-doping gas, was gradually introduced into the chamber. The photoresponses, in a regime of low pressures (below 1 Torr.), were modeled using non-triangular temperature profiles, assuming a uniform heat transfer convection coefficient for the film.

We also explored the potential of suspended nanotube films for photodetection and light conversion based on photo-thermoelectric effects. We demonstrated that the ideal Seebeck coefficient profile (generating the maximal photoresponse) should be maximal on one half of the film and minimal on the other. In this configuration, the film acts as a thermopile, where the carbon nanotubes combine the roles of radiation-absorption layers and thermoelectric active legs. A prototype of the thermopile, the first thermopile based on carbon nanotubes, was achieved by evaporating potassium on one half of the film while the other half was doped with nitric acid. The performance of this detector was characterized in the visible and near infrared, with a detectivity of $2 \cdot 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2}$ and a response time of 36 ms. This performance compared favorably with that reported for bolometers based on nanotubes. Avenues were identified to improve the detectivity

of our thermopile in order to approach that of the best uncooled bolometric detectors. We noted that the performances of our thermopile can be increased with the optimization of the figure of merit ($ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$) of the nanotube films. Our work also emphasized the promising potential of thermopiles based on nanotubes in the terahertz range, a spectral window where the nanotubes exhibit a large absorption band.

Aiming at improving the ZT factor, we investigated the dependencies of the Seebeck coefficient and the electrical conductivity of nanotube films with their carrier density. The difficulties of such characterization were first demonstrated using a conventional electrostatic gating on ultrathin nanotube films. An alternative approach was explored, which relies on an ionic liquid to modulate the chemical potential of thicker nanotube films. This technique was used to characterize single-walled and double-walled nanotube films. Large modulations (up to 70 $\mu\text{V/K}$) of the Seebeck coefficients were achieved with a sign inversion found at an intrinsic doping level. These results demonstrated that this method can be used to study and optimize the thermoelectric properties of carbon nanotube films.

The performances of a thermopile based on a nanotube film were then discussed in the perspective of optimal photodetection and thermoelectric generation. For both applications, the analysis revealed, besides the role of the figure of merit ZT , the importance of considering the loss by thermal emission. Indeed, the contribution of the radiation losses to the energy balance can become non-negligible when one seeks to optimize the performance, for example, by reducing the thickness of the film or increasing its length. Thus, the theoretical model used to deduce the local Seebeck coefficient from the derivative of the photovoltage may cause appreciable errors in these conditions (*i.e.* for films of 150 nm thickness and of 2,6 mm length).

Finally, perspectives arising from this work are discussed in the conclusion of the thesis. We speculate about a possible generalization of these photo-thermoelectric effects to other systems, such as the heterojunction between nanotubes and a 3D semiconductor or the PN junction in a single nanotube. In addition, various possibilities are discussed to optimize the figure of merit of nanotube films in order to develop this material as a serious candidate for thermoelectric applications.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	XI
TABLE DES MATIÈRES	XV
LISTE DES TABLEAUX.....	XX
LISTE DES FIGURES	XXI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXVIII
LISTE DES ANNEXES	XXXI
INTRODUCTION.....	1
1.1 Portée de la thèse.....	1
1.2 L'enjeu des thermoélectriques	1
1.2.1 L'attrait des nanotechnologies	4
1.2.2 Un nanocomposite prometteur	7
1.3 Objectifs de la thèse	8
1.4 Structure de la thèse	9
1.5 Collaborations et communications scientifiques.....	10
CHAPITRE 2 RÉSUMÉ DES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE	12
2.1 Propriétés des nanotubes individuels	12
2.1.1 Structure d'un nanotube de carbone.....	12
2.1.2 Propriétés électroniques	13
2.1.3 Propriétés optiques	15

2.2	Propriétés des réseaux de nanotubes	18
2.2.1	Conductivité électrique	18
2.2.2	Conductivité thermique	22
2.2.3	Coefficient Seebeck.....	23
2.2.4	Performances thermoélectriques des réseaux de nanotubes.....	29
2.2.5	Photoconductivité des films de nanotubes de carbone.....	30
CHAPITRE 3 MODÉLISATION DES EFFETS THERMIQUES LIÉS À UNE ILLUMINATION LOCALE.....		33
3.1	Bilan énergétique pour un système thermoélectrique sous illumination.....	33
3.2	Application à un film de nanotubes de carbone	36
3.2.1	Modélisation du profil de température	36
3.2.2	Modélisation du photovoltage résultant	40
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE.....		42
4.1	Introduction	42
4.2	Sources des nanotubes.....	42
4.3	Purification des nanotubes	43
4.4	Mise en solution et dispersion	43
4.5	Assemblage de films par filtration sous vide	44
4.6	Dépôt des films.....	45
4.6.1	Films sur substrat	46
4.6.2	Films suspendus	46
4.7	Conception des différents supports pour les films suspendus.....	49
4.7.1	Montage avec un substrat de silicium	49
4.7.2	Montage avec électrodes massives.....	50
4.8	Procédés pour les films sur substrat	50

4.9	Détermination de l'épaisseur des films	51
4.10	Traitement par oxydation sélective pour les films de nanotubes doubles-parois.....	52
4.11	Montages expérimentaux utilisés pour mesurer les propriétés thermoélectriques.....	53
4.11.1	Environnements des différentes expériences	54
4.11.2	Méthodologie pour les mesures de température.....	55
4.11.3	Méthodologie pour les mesures de coefficients Seebeck.....	56
4.11.4	Méthodologie pour les mesures de résistance	57
4.11.5	Méthodologie pour les mesures de photovoltage	57
4.11.6	Instruments de mesure utilisés	58
CHAPITRE 5	ORIGINE DU PHOTOVOLTAGE DANS LES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE	59
5.1	Introduction	59
5.1.1	Caractéristiques des faisceaux lumineux utilisés pour étudier la photoréponse	59
5.1.2	Précisions par rapport à la notation	60
5.2	Article 1 - Position Sensitive Photothermoelectric Effect in Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films	61
5.2.1	Table of contents	61
5.2.2	Abstract	61
5.2.3	Main article	62
5.2.4	Acknowledgment.	74
5.2.5	References	74
5.3	Mécanisme lié à l'illumination de la jonction entre le film et l'électrode métallique ...	76
5.4	Article 2 - Photothermoelectric Effects in Single-Walled Carbon Nanotube Films: Reinterpreting Scanning Photocurrent Experiments	77
5.4.1	Table of contents	77

5.4.2	Abstract	78
5.4.3	Introduction: Two mechanisms to explain the photoresponse in SWNT films	78
5.4.4	Background	79
5.4.5	Experimental details	80
5.4.6	Scanning photoresponse	80
5.4.7	Evidences of thermal mechanisms	82
5.4.8	Discussion	86
5.4.9	Perspectives: Tailoring the PTE	88
5.4.10	Acknowledgements	91
5.4.11	Electronic Supplementary Material	91
5.4.12	References	92
5.5	Conclusions	94
CHAPITRE 6 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES PAR BALAYAGE DU PHOTOVOLTAGE		95
6.1	Introduction	95
6.2	Méthodologie	96
6.3	Résultats	96
6.4	Discussion	102
6.5	Terme dissipatif lié à la présence d'un gaz	106
6.6	Conclusion	113
CHAPITRE 7 APPLICATION DE LA PHOTORÉPONSE À LA DÉTECTION OPTIQUE		115
7.1	Introduction	115
7.2	Profil de Coefficient Seebeck optimal	115

7.3	Article 3 – Single-Walled Carbon Nanotube Thermopile For Broadband Light Detection	118
7.3.1	Table of contents	118
7.3.2	Abstract	119
7.3.3	Main article	119
7.3.4	Acknowledgments	130
7.3.5	References	130
CHAPITRE 8	CARACTÉRISATION DU COEFFICIENT SEEBECK SELON LE NIVEAU DE DOPAGE DES NANOTUBES	132
8.1	Introduction	132
8.2	Méthode 1 : Dopage par une grille électrostatique	133
8.2.1	Limitations de la méthode	133
8.2.2	Méthodologie	133
8.2.3	Résultats et discussion.....	134
8.3	Méthode 2 : Dopage par un liquide ionique.....	137
8.3.1	Introduction	137
8.3.2	Méthodologie	140
8.3.3	Résultats	145
8.3.4	Discussion	148
8.4	Perspectives et conclusion.....	149
CHAPITRE 9	DISCUSSION GÉNÉRALE	151
CONCLUSION	156
RÉFÉRENCES	164
ANNEXES	180

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 9-1 : Paramètres des recuits par courant conduisant à l'évolution des courbes de PV de la figure 6-1. Les recuits ont été appliqués avant de mesurer les courbes de PV correspondantes, mais avec un délai suffisant (quelques minutes) pour permettre la thermalisation du film.	180
--	-----

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma de la diffusion thermoélectrique d'électrons placés dans un gradient de température. À l'équilibre, un champ électrique s'oppose au mouvement de diffusion.	2
Figure 1-2 : Densités d'états pour des systèmes de différentes dimensionnalités.	5
Figure 2-1 : Illustration schématique du vecteur chiral C_h d'un nanotube décomposé en fonction des vecteurs de base a_1 et a_2 du réseau hexagonal du graphène.	13
Figure 2-2 : Densités d'états calculées par un modèle de liaisons fortes pour différentes espèces de nanotubes. Les nanotubes seront respectivement qualifiés de métalliques, quasi-métalliques ou semi-conducteurs selon qu'ils présentent aucune bande interdite, une très faible bande interdite, ou une bande interdite modérée.	14
Figure 2-3 Diagramme de Kataura illustrant les différentes transitions optiques pour des nanotubes de différentes espèces. Les transitions sont identifiées par la notation E_{ii}^j , où j représente la nature des nanotubes (m = métallique et s = semi-conducteur) et $i=1,2,3,\dots$ est la transition entre la $i^{\text{ème}}$ bande de valence et de conduction. Les points rouges correspondent à des nanotubes métalliques ou quasi-métalliques alors que les points verts, à des nanotubes semi-conducteurs. La plage de diamètre correspondant aux nanotubes considérés dans ce travail, synthétisés par un procédé d'ablation laser, est colorée en gris.	16
Figure 2-4 : Spectre d'absorption optique d'un film de nanotubes synthétisés par ablation laser. Les deux premières transitions excitoniques des nanotubes semi-conducteurs (E_{11}^S , E_{22}^S) et la première transition des nanotubes métalliques (E_{11}^M) sont identifiées.	17
Figure 2-5 : Conductivité électrique de réseaux de nanotubes en fonction de leur densité de nanotubes dans l'état OFF. L'ajustement des données à une loi de puissance est représenté en traits pointillés, et démontre un comportement typique d'un régime de percolation. Tiré de [26].	21
Figure 2-6 : Coefficient Seebeck de trois fagots de nanotubes de carbone. Figure adaptée de la référence [72].	25

- Figure 2-7 : Coefficient Seebeck d'un film de nanotubes représenté en fonction de la variation relative de sa résistivité électrique pour différents gaz. À la résistivité initiale ρ_0 s'ajoute une contribution supplémentaire ρ_a , liée à la présence de molécules adsorbées. Adapté de [80].27
- Figure 2-8 : Mécanisme proposé pour expliquer les maxima de photocourant localisés à la jonction électrode-nanotube d'un film de nanotubes. [105–107]32
- Figure 3-1 : Représentation schématique du profil de température obtenu pour une illumination localisée à la position x_0 , sous l'hypothèse que la conductivité thermique est indépendante de la température.39
- Figure 4-1 : Illustration du montage expérimental permettant la filtration d'une solution de nanotubes.....45
- Figure 4-2 : Photographies de films suspendus selon les deux procédures décrites dans le texte. En (a), le film mince (140 nm d'épaisseur) a été suspendu en recourant au séchage supercritique. La région suspendue est caractérisée par une certaine tension, qui assure un profil plat. En comparaison, le film en (b) (450 nm d'épaisseur), réalisé sans séchage critique, présente un profil bombé. Les films en (c) et (d) montrent que la technique de séchage critique permet d'obtenir un film étroit (environ 1,1 mm de largeur) et très plat, respectivement. L'espacement entre les électrodes est d'environ 3,9 mm pour les échantillons a et c, et de 2,6 mm pour ceux de (b) et (d).....48
- Figure 4-3 : Photographie d'un film de nanotubes de carbone suspendu sur des tranchées gravées dans une gaufre de silicium oxydé. Le film repose sur des électrodes métalliques (en aluminium pour cet échantillon), qui avaient été préalablement évaporées sur l'oxyde de silicium.49
- Figure 4-4 : Profil de la marche à la frontière d'un film de nanotubes mesuré par microscopie à force atomique.51
- Figure 4-5 : Absorption optique d'un film de nanotubes doubles-parois avant et après un traitement d'oxydation sélective.53
- Figure 4-6 : Photographies des montages expérimentaux réalisés à l'intérieur des différentes enceintes. En (a), l'hémisphère inférieure de la chambre *Magdeburg*, ayant servi à des expériences de dopage au potassium présentées au chapitre 7. En (b), la station cryogénique

<i>Lakeshore</i> qui permet de faire varier la température de l'échantillon sur une gamme de température appréciable (77K à 400K) et qui offre beaucoup d'espace pour les expériences. En (c), la station sous pointes située à l'intérieur d'une boîte à gants.	55
Figure 5-1 : Illustration of table of contents.....	61
Figure 5-2: [(a) and (b)] SEM images of respectively the cross section and the top view of a 355 nm thick SWNT film. (c) Illustration of the device consisting of a free-standing film bridging a 2 mm trench and illuminated by a laser line. (d) Actual photograph of the device.	63
Figure 5-3: Photovoltage profiles of suspended SWNT films as a function of the 685 nm laser beam position. The films bridge a 2 mm trench opened on an oxidized silicon wafer. Palladium contacts are located either (a) directly on the trench edge or (b) at a distance from the edge.	65
Figure 5-4: Characterization of the devices in vacuum. (a) Dependence of the photovoltage amplitude versus laser intensity at 633 nm. The dashed line is a linear fit to the data. (b) Photovoltage responses at 544 nm and 685 nm laser wavelengths. (c) Dependence of the photovoltage response on temperature. (d) Time evolution at 685 nm for 3 different film lengths: $L=1, 2$ and 4.7 mm. Inset shows the decay time versus the film length.	67
Figure 5-5: Four probe thermoresistance of a 2 mm SWNT film. Cross points (x) and circles (o) are data in the dark and under illumination respectively, using a 685 nm laser line located at the center of the film.	68
Figure 5-6: Profile of the thermoelectric power of a 2 mm suspended SWNT film as a function of the position relative to the edge of electrode A, as computed using the model explained in the text.	73
Figure 5-7: Illustration of table of contents.....	77
Figure 5-8: (a) Photovoltage and photocurrent profiles of a 280 nm thick SWNT film on a glass substrate measured as a function of the laser position relative to the edge of the left electrode. (b) Power dissipated in a resistance placed in series with the illuminated film as a function of the photocurrent. The dash line is a second order polynomial fit to the data (red dots).	81

Figure 5-9: Photovoltage profiles as a function of the laser beam position relative to the edge of the left electrode for SWNT films having different (a) lengths, (b) thicknesses, and (c) widths and supported on different (e) substrates. (d) Evolution of the PV for motions of the laser beam along the left (green) and right (red) nanotubes/electrode junctions. The direction of the scan is shown in the caption. (f) Dynamic response of the PV for a SWNT film deposited on a glass slide, which was suspended (red) or supported (green) on a copper block.84

Figure 5-10: (a) PV profiles measured on SWNT films contacted with different electrode materials (bismuth, palladium and antimony) on glass. (b) and (c) PV profiles with palladium contacts measured in vacuum before (green) and after (red) thermal annealing. The device consists of a SWNT film with a thickness of 30 nm in (b) and of a two layer SWNT film (4 nm on the edge and 280 nm at the center) in (c).90

Figure 6-1 : Évolution des profils de PV et des coefficients Seebeck d'un film suspendu (longueur de 2,6 mm) après des recuits par courant d'intensités croissantes. Les courbes de PV (à gauche) ont été divisées en quatre panneaux (a), (c), (e) et (g) afin de faire ressortir les différents comportements successifs de leur évolution (du violet vers le rouge). L'ordre est représenté par une flèche en traits pointillés. Les coefficients Seebeck, présentés à droite, ont été déduits à partir du modèle présenté au chapitre 3 et des courbes correspondantes de PV.98

Figure 6-2 : Évolution de la résistance d'un film suspendu de nanotubes après des recuits par courant d'intensité croissante. Les données ont été séparées en quatre sections, correspondant aux différents panneaux de la figure 6-1.100

Figure 6-3 : Évolution des profils de PV et de coefficients Seebeck pour un film de nanotubes de carbone sous vide après une exposition à 150 Torr de dioxygène pendant environ trois jours. Les profils initiaux de PV et de coefficient Seebeck sont présentés aux figures (a) et (b), respectivement. En (c) et (d), les profils finaux mesurés dans une enceinte sous vide après trois jours d'exposition au dioxygène.101

Figure 6-4 : Évolution du PV d'un film de nanotubes pendant une exposition à 150 Torr de dioxygène. Les courbes en violet, bleu, vert, orange et rouge ont été respectivement

mesurées après une exposition de 18, 210, 540, 1810 et 3410 minutes. Avant l'introduction du dioxygène, le film de nanotubes se trouvait dans l'état présenté à la figure 6-3a.....	102
Figure 6-5 : En vert, le spectre d'absorption d'un film de nanotubes semblable à celui caractérisé dans ce chapitre. Le spectre en rouge a été obtenu après avoir soumis le film à un recuit thermique d'une heure à 500°C.....	104
Figure 6-6 : Influence de la pression de diazote sur le PV d'un film de nanotubes de carbone suspendu. Le maximum du PV est présenté en (a), lors de l'introduction graduelle d'azote dans la chambre. Les traits pointillés servent de guides pour les yeux. En (b), profils de PV à différentes pressions (successivement de 10^{-6} Torr, 10^{-2} Torr, 0,05 Torr, 0,1 Torr, 0,3 Torr, 1,1 Torr et 5 Torr).	107
Figure 6-7 : Schéma illustrant la diffusion de la chaleur par conduction et convection, pour un film de nanotubes suspendu entre deux électrodes.	109
Figure 6-8 : Modélisation de l'effet de la pression sur les courbes de PV. En (a), simulation des profils de température générés par un faisceau lumineux au centre du film pour différents coefficients locaux de convection h . En (b), les valeurs du coefficient de convection h obtenues par ajustement avec les photoréponses expérimentales en présence de diazote. En (c) et (d), comparaison des photoréponses modélisées avec les données expérimentales mesurées à des pressions de 0,1 Torr et 1,1 Torr respectivement.	112
Figure 7-1 : Schéma représentant le profil de coefficient Seebeck qui optimise le photovoltage	116
Figure 7-2: Illustration of table of contents.....	118
Figure 7-3: a) A suspended film of 140 nm thickness bridging a 3.9 mm gap between two gold plated aluminum electrodes. b) Schematics of the experimental setup.....	121
Figure 7-4: a) Photovoltage of a suspended SWNT film in vacuum as a function of the laser position. b) Bolometric response measured by the ratio of the film resistance in its illuminated state versus its dark state as a function of the laser position. For both responses, the curves in blue (red) were measured before (after) several potassium depositions on the right part of the suspended film, as indicated in the figure. The laser position is measured relative to the edge of the left electrode.	124

- Figure 7-5: a) Spectrum of the photovoltage response compared to the normalized bolometric response of the suspended SWNT film. b) Absorption spectrum of the suspended film in ambient conditions acquired with the laser beam on the region doped with potassium. Note that the absorption was calculated from transmission data while neglecting reflection.125
- Figure 7-6: a) Dynamic response of the suspended film and an exponential fit to the data. b) Voltage spectral density for a 1 Hz bandwidth resolution. The blue curve was measured without the laser beam and the red curve acquired with the laser beam modulated at 6.5 Hz. The dash line represents the thermal noise limit for a 1833 Ω resistor.126
- Figure 7-7: Local Seebeck coefficient profile extracted from the PV response after potassium deposition. The data was computed for a film characterized by a Seebeck coefficient of $\sim 16 \mu\text{V/K}$ and a thermal conductivity of $\sim 35 \text{ W/mK}$127
- Figure 8-1 : **(a)** Courbe de transfert d'un transistor ambipolaire fait à partir d'un film de nanotubes de densité inférieure au seuil de la percolation des nanotubes métalliques. **(b)** Mesure du potentiel de l'électrode drain, pendant le balayage de la grille et que l'électrode source était maintenue à 0V.135
- Figure 8-2 : Schéma du dispositif présentant une double couche électrique aux interfaces du liquide ionique.....137
- Figure 8-3 : En **(a)**, modélisation de l'interface entre le liquide ionique et les nanotubes par deux capacités en série, où C_q et C_{dc} représentent respectivement la capacité quantique et la capacité de la double couche. En **(b)**, diagramme des états électroniques d'un semi-conducteur selon l'importance relative des 2 capacités. Adapté avec permission de [176].138
- Figure 8-4 : Montage expérimental140
- Figure 8-5: Structures chimiques du 1-butyl-3-methylimidazolium en **(a)** et du hexafluorophosphate en **(b)**.....141
- Figure 8-6 : Schéma du circuit électrique142
- Figure 8-7 : Évolution de la différence de température mesurée par les deux thermocouples **(a)** et de la différence de potentiel correspondante **(b)** et **(c)**. L'échelle choisie en **(b)** permet de faire ressortir les variations de potentiel suite aux pulses de courant, alors qu'en **(c)**, l'échelle est agrandie afin de faire ressortir le comportement de la courbe sans courant.144

- Figure 8-8 : Résistance et coefficient Seebeck d'un film de nanotubes monoparois en **(a)**, doubles-parois en **(b)**, en fonction du potentiel appliqué sur l'électrode de platine, plongée dans le liquide ionique. Chaque point a été obtenu après une attente de 12 heures en a, de 160 minutes en b pour stabiliser le courant. 145
- Figure 8-9 : Spectre d'absorption optique d'un film de nanotubes monoparois (en rouge) et d'un film de nanotubes doubles-parois (en vert). La première transition excitonique des monoparois et des parois externes des doubles-parois est identifiée. 147
- Figure 9-1 : Représentation d'une thermopile idéale. Une membrane absorbante est soutenue par deux éléments « thermoélectriques », ayant des coefficients Seebeck différents. La température de la membrane, T_1 , dépend des rayonnements incidents et réémis, ainsi que de la conduction thermique à travers les éléments thermoélectriques. La thermopile génère un signal de sortie entre les deux réservoirs de température. 152
- Figure 9-2 : **(a)** Modélisation du PV d'un film suspendu de 2,6 mm en fonction de la position de l'illumination locale pour un film dont le coefficient Seebeck est de $25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié gauche et de $-25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié droite. Le PV a été calculé en absence et en présence de radiations pour des films de différentes épaisseurs et avec une différence de température maximale de 10°C au centre du film. **(b)** Profils de coefficient Seebeck déduits à partir des profils de PV, en utilisant la relation entre la dérivée du PV et du coefficient Seebeck local. 154

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigles

PC	Photocourant (<i>PhotoCurrent</i>)
PTE	Effet photothermoélectrique (<i>PhotoThermoelectric Effect</i>)
PV	Photovoltage (<i>PhotoVoltage</i>)
TEP	Coefficient Seebeck (<i>ThermoElectric Power</i>)

Symboles latins

A	Section d'un film
A_d	Aire d'un détecteur
c	Chaleur spécifique (à pression constante)
C_h	Vecteur chirale d'un nanotube
D^*	Déectivité
E_F	Énergie de Fermi
G	Énergie générée par un faisceau lumineux par unité de volume
h	Coefficient de transfert thermique
H	Fonction échelon (Heaviside)
J_E	Densité de courant électrique
J_Q	Flux de chaleur
J_μ	Flux d'énergie interne
k_B	Constante de Boltzmann
L_0	Nombre de Lorenz, $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3q^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} W\Omega/K^2$
L	Longueur d'un film

P	Pression
\bar{P}	Périmètre
P_{abs}	Puissance absorbée
\tilde{q}	Charge électrique
q	Intensité apportée par une source lumineuse
q_{conv}	Puissance perdue par convection
R_v	Responsivité d'un détecteur
S	Coefficient Seebeck
T	Température
T_∞	Température du fluide environnant
u	Énergie interne par unité de volume
x_0	Position du faisceau lumineux incident
V	Potentiel électrique
V_N	Écart-type du bruit associé à une mesure de voltage par unité de fréquence
W	Largeur d'un film
ZT	Figure de mérite d'un thermoélectrique, $Z \equiv \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$

Symboles grecs

α	Aire d'une surface
β	Constante indépendante de la température, dont la valeur est liée à la dépendance en énergie du temps de relaxation des porteurs.
$\tilde{\epsilon}$	Émissivité
κ	Conductivité thermique
κ_e	Composante électronique de la conductivité thermique

μ	Potentiel chimique
$\bar{\mu}$	Potentiel électro-chimique, $\bar{\mu} = \mu + \tilde{q}V$
Π	Coefficient Peltier
ρ	Résistivité électrique
$\tilde{\rho}$	Masse volumique d'un film de nanotubes
σ	Conductivité électrique
σ_s	Constante de Stefan-Boltzmann

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – PARAMÈTRES DES RECUITS PAR COURANT.....	180
ANNEXE 2 – SUPPLÉMENT À L’ARTICLE 1	181
I. Supplement to the experimental section	181
A- Atomic force microscopy (AFM) measurements.....	181
B- Optical absorption	181
II. Supplement to the discussion	182
A- Description of the temperature profile	182
B- Details on the photovoltage model.....	185
C- Dynamic in time	187
References :	188
ANNEXE 3 – SUPPLÉMENT À L’ARTICLE 2	189
I. n-Doping experiments.....	189
II. Measurements of the Seebeck coefficients.....	190
References:	191
ANNEXE 4 – SUPPLÉMENT À L’ARTICLE 3	192
I. Supplement to the experimental section	192
A- Atomic force microscopy (AFM) measurements.....	192
B- Specifications of the supercontinuum laser.....	192
II. Supplement to the discussion	193
A- Description of the temperature profile	193
B- Model for the photothermoelectric effects	196
C- Ideal Seebeck profile to maximize the photovoltage profile.....	198
References :	199

INTRODUCTION

1.1 Portée de la thèse

Ces dernières années, les nanotubes de carbone ont suscité un vif enthousiasme de par leurs propriétés uniques et idéales pour un bon nombre d'applications technologiques.[1-2] Le domaine des thermoélectriques, pour lequel justement le potentiel des nanostructures a été récemment identifié, n'y fait pas exception.[3-6] La recherche y est particulièrement complexe étant donné qu'un thermoélectrique idéal requiert un ensemble de propriétés difficilement conciliables dans des matériaux conventionnels.[7-9] Il apparaît donc judicieux d'explorer le potentiel de systèmes alternatifs, tels les films de nanotubes de carbone. Cet aspect a été abordé dans cette thèse en étudiant les effets photo-thermoélectriques présents dans les films de nanotubes de carbone. Au moment où nos travaux ont été entrepris, l'existence même de ces effets (et leur importance) était encore inconnue. Néanmoins, l'identification d'une contribution bolométrique dans la photoréponse d'un film suspendu de nanotubes était encourageante, puisque cette observation dévoilait l'importance du chauffage radiatif dans de tels systèmes.[10]

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter l'intérêt des systèmes thermoélectriques et discuter des difficultés rencontrées lors de leur optimisation. Nous expliciterons ensuite les raisons qui motivent le recours à la nanotechnologie pour ces applications, et plus particulièrement, aux films de nanotubes de carbone. Nous définirons alors les objectifs généraux et spécifiques de ce travail. Après quoi, nous présenterons la structure de cette thèse. Le chapitre sera clôturé en énumérant les principales contributions, orales comme écrites, qui ont été générées dans le contexte de ce travail.

1.2 L'enjeu des thermoélectriques

L'énergie représente un enjeu majeur dans nos sociétés modernes, alors que les ressources fossiles s'épuisent mais que la demande énergétique mondiale ne cesse d'augmenter.[11] De plus, une fraction importante (plus de la moitié) de l'énergie générée serait actuellement perdue sous forme de chaleur.[12] Face à ces problématiques, il est impératif de trouver des sources

d'énergie alternatives, tout en optimisant le rendement obtenu lors de la combustion d'hydrocarbures. La « génération thermoélectrique », qui permet une conversion d'énergie thermique en énergie électrique, représente dans ce contexte une technologie prometteuse. Elle pourrait notamment servir à recycler la chaleur dissipée lors de la production d'énergie, mais aussi à capter l'énergie solaire, en tirant profit du chauffage généré par la radiation lumineuse.

Le fonctionnement d'un système thermoélectrique est basé sur l'effet Seebeck. Nous rappelons que cet effet décrit la diffusion de charges électriques dans un matériau causée par un gradient de température. En circuit ouvert, l'état d'équilibre est atteint lorsque cette diffusion est contrebalancée par un champ électrique opposé. Le coefficient Seebeck est alors défini comme le ratio de la différence de potentiel ainsi développée ΔV sur la différence de température ΔT :

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1-1)$$

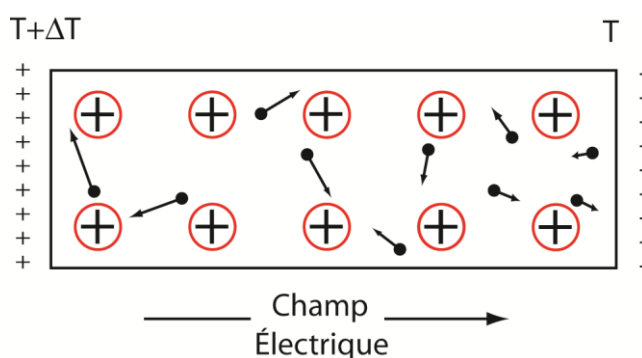


Figure 1-1 : Schéma de la diffusion thermoélectrique d'électrons placés dans un gradient de température. À l'équilibre, un champ électrique s'oppose au mouvement de diffusion.

Dans le cas où les extrémités du matériau sont connectées par un second matériau ayant un coefficient Seebeck différent, le gradient de température peut initier un courant électrique. La chaleur effectue alors un travail électrique. Inversement, l'application d'un courant électrique permet de refroidir/réchauffer localement les jonctions entre les différents matériaux. L'intérêt des matériaux thermoélectriques s'explique donc également par la possibilité de les utiliser à des fins de refroidissement.[13]

L'impact des systèmes thermoélectriques sur la société demeure encore incertain en raison de leurs performances modestes, comparativement à celles de machines thermiques exploitant la compression/dilatation d'un fluide. Leur usage s'est limité à ce jour à des niches bien précises (aérospatial, domaine médical, etc.) où la simplicité, la fiabilité et l'intégration de ces systèmes ont primé.[12] Cependant, le potentiel des systèmes thermoélectriques ne doit pas être négligé, surtout dans le contexte d'applications à plus petites échelles, où le rendement décroissant des machines thermiques est égalé par celui des systèmes thermoélectriques.[14] Dans l'éventualité où leur rendement est amélioré, un usage plus répandu de ces systèmes est également possible.

L'optimisation du rendement thermoélectrique représente un problème complexe qui touche autant les domaines de la chimie, de la physique que de la science des matériaux. Ce rendement est généralement quantifié à l'aide du facteur de mérite : $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, où S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, T est la température et κ est la conductivité thermique du matériau. Un bon thermoélectrique, qui est caractérisé par un facteur ZT élevé, doit donc présenter simultanément les propriétés suivantes : un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés associés à une conductivité thermique faible. L'interdépendance entre les différentes propriétés rend toutefois une telle combinaison difficile à réaliser. Par exemple, l'augmentation de la densité de porteurs améliore la conductivité électrique, mais induit également une diminution du coefficient Seebeck et une augmentation de la conductivité thermique. De même, un changement de la masse effective des porteurs a des effets conflictuels sur le coefficient ZT . [15]

Un matériau thermoélectrique idéal (avec un ZT très élevé) permettrait de réaliser un système thermoélectrique avec un rendement s'approchant de celui de Carnot, soit le rendement maximal prédit par la thermodynamique. Néanmoins, la situation actuelle est très loin de cette limite. Malgré des efforts considérables, les meilleurs thermoélectriques ont été limités jusqu'à la fin du 20^e siècle à des ZT d'environ 1, ce qui réduit leur rendement à seulement des fractions ($<1/6$) du rendement de Carnot.[14]

1.2.1 L'attrait des nanotechnologies

Récemment, de nouvelles stratégies ont été proposées afin d'élaborer une seconde génération de thermoélectriques. L'une de ces stratégies consiste notamment à profiter des effets de confinement dans une ou plusieurs dimensions, en utilisant des matériaux nanostructurés.[9,16] Le recours à des nanostructures ouvre de nouvelles possibilités pour influencer sur les transports électronique et phononique de ces matériaux en permettant une nano-ingénierie de leurs propriétés.

1.2.1.1 Modification des propriétés phononiques

La présence de structures à l'échelle nanométrique entraîne une densité importante d'interfaces qui peuvent affecter davantage le transport des phonons que celui des électrons, en raison de la différence entre leur libre parcours moyen.[17] Cette stratégie a été implantée dans des super-réseaux assemblés dans des couches minces, où la réduction de la conductivité thermique a permis d'en augmenter le rendement thermoélectrique, avec un coefficient ZT rapporté de 2,4.[18] Des améliorations d'origine similaire ont également été observées pour des matériaux semi-conducteurs massiques ($\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$), mais composés de grains de dimensions nanométriques.[9]

1.2.1.2 Modification des propriétés électroniques

Les nanostructures sont également avantageuses pour leur confinement quantique, car ce confinement permet d'augmenter le coefficient Seebeck d'un matériau. En effet, la densité des états électroniques d'un système dépend fortement de sa dimensionnalité. La figure 1-2 montre qu'un confinement spatial conduit à des profils de densités d'états marqués par des discontinuités de plus en plus importantes. Or, ces variations dans la densité d'états entraînent des modulations correspondantes dans la conductivité électrique différentielle $\sigma(E)$, ce qui favorise des coefficients Seebeck élevés comme l'illustre la formule de Mott:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \Big|_{E=\mu} \quad (1-2)$$

où k_B est la constant de Boltzmann, T est la température, e est la charge d'un électron et μ est le potentiel chimique. Notons que la conductivité électrique σ correspond à l'intégration en énergie de la conductivité différentielle, modérée par la fonction de distribution de Fermi (f_0) :

$$\sigma = \int_0^{\infty} \sigma(E) \left(-\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE. \quad (1-3)$$

La formule de Mott¹, qui est valide pour des systèmes où les porteurs constituent des gaz de Fermi dégénérés (cas des métaux et semi-conducteurs dégénérés), montre que le coefficient Seebeck ne dépend pas seulement de la conductivité électrique, mais également de sa dérivée en énergie. Cette formule révèle donc le potentiel des structures à dimensionnalité réduite, dans la mesure où leur niveau de Fermi est situé à proximité d'une discontinuité dans la densité d'états.

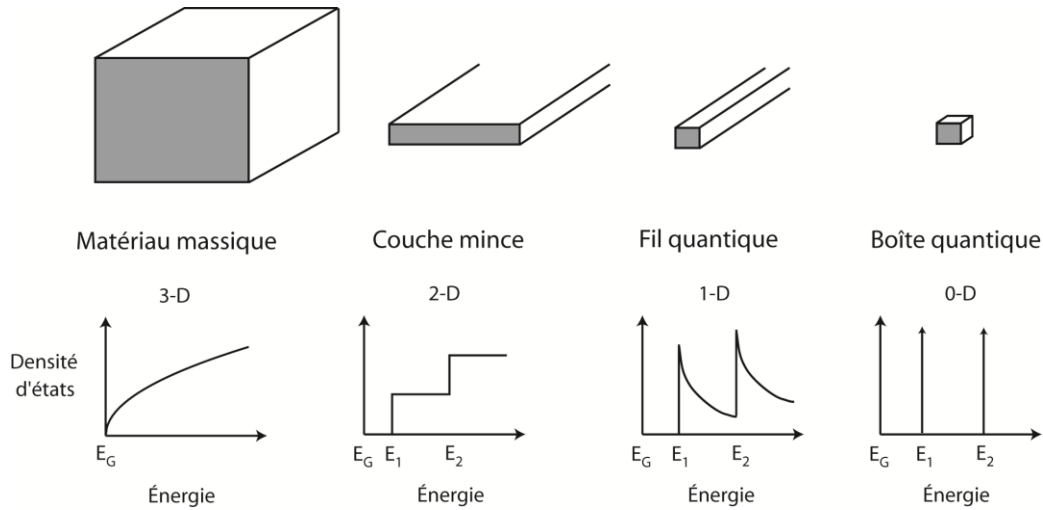


Figure 1-2 : Densités d'états pour des systèmes de différentes dimensionnalités.

D'autres approches, qui reposent sur l'ingénierie des nanocomposites, sont envisageables afin d'augmenter leur coefficient Seebeck. Des travaux ont exploré la possibilité de modifier le transport électronique à l'aide de mécanismes qui diffuseraient préférentiellement les électrons de basses énergies.[9] Dans les nanocomposites, cette stratégie a été implantée en exploitant les

¹ Une formule plus générale est présentée à la section 2.2.3

propriétés des interfaces, car celles-ci constituent des barrières d'énergie pour le transport des électrons. Ces effets influent sur l'asymétrie dans la conductivité différentielle par rapport au niveau de Fermi et peuvent donc avoir des répercussions positives sur le coefficient Seebeck. Une seconde façon d'améliorer le coefficient Seebeck du système consiste à ajouter des impuretés de façon à former des états électroniques résonnants à l'intérieur des bandes.[19] La présence de ces états peut modifier le coefficient Seebeck, en altérant le profil de la conductivité différentielle.

Les densités d'états des structures à basses dimensionnalités sont également prometteuses dans l'optique de réduire la partie électronique de la conductivité thermique. On rappelle en effet que la conductivité thermique se décompose en deux termes. L'un décrit la contribution relative à la propagation de la chaleur par le réseau cristallin, alors que le second représente la contribution des porteurs de charge. Lorsque des charges peuvent se déplacer dans un système, il paraît inévitable que celles-ci transportent également de la chaleur. Cette contribution est généralement estimée à l'aide la loi de Wiedemann-Franz, qui relie la conductivité électrique σ à la composante électronique de la conductivité thermique κ_e :

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (1-4)$$

par l'intermédiaire de la constante de Lorenz, $L_0 = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 \tilde{q}^2} = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{W}\Omega/\text{K}^2$. Cependant, des déviations à cette loi peuvent être observées, notamment pour certains semi-conducteurs fortement dégénérés. Par ailleurs, les travaux de Mahan et al. ont notamment montré que cette contribution deviendrait nulle pour un système dont la densité d'états serait très localisée (telle un pic de Dirac).[20] Dans ce contexte, une boîte quantique apparaît comme un candidat idéal. Toutefois, afin de construire un système thermoélectrique, il est nécessaire d'assembler un réseau de boîtes quantiques, afin de permettre la diffusion de charges entre deux réservoirs thermiques.[16] Or, l'interaction entre les différentes boîtes doit être suffisamment importante pour assurer une mobilité des charges, mais elle élargit en contrepartie la bande associée à ces états. Les problèmes de mobilité des charges peuvent être contournés en recourant à des structures unidimensionnelles. Ces structures représentent un compromis intéressant, puisque leur densité d'états très piquée s'approche de celle d'un pic de Dirac, tout en permettant une excellente diffusion des porteurs dans la direction non-confinée (où il y a un continuum d'états).

Certains rapports soutiennent que le confinement quantique d'un système permet d'en améliorer la conductivité électrique.[17,21] Toutefois, afin de pouvoir comparer la conductivité de ces systèmes confinés avec la conductivité d'un système massif, la première doit être normalisée par l'aire de la nanostructure. Ainsi, l'avantage réel de ces nanostructures pour des systèmes de dimensions macroscopiques s'avère incertain, puisque leur conductivité électrique dépend de notre capacité à assembler les nanostructures en un empilement compact qui permet une localisation des charges, mais sans diffusion sur les surfaces.[16,22]

Finalement, notons que les systèmes de plus faibles dimensionnalités présentent une sensibilité accrue à la présence du désordre comparativement à des systèmes massifs.[23] Ainsi, la réduction du diamètre d'un nano-fil augmente la probabilité qu'un défaut y induise un état localisé, ce qui compromettrait le transport électrique.

1.2.2 Un nanocomposite prometteur

Un assemblage de nanotubes constitue un nanocomposite aux propriétés prometteuses. En effet, les dimensions de ses composants, les nanotubes, sont idéales pour profiter d'avantages inhérents à leur confinement quantique. De plus, contrairement aux nano-fils de diamètres comparables, les parois des nanotubes peuvent présenter une densité de défauts très faible, ce qui affectera considérablement moins le transport électrique.[21] Grâce à ces caractéristiques, les nanotubes bénéficient d'une excellente conduction électrique et d'un coefficient Seebeck considérable (jusqu'à $260 \mu\text{V/K}$ pour des nanotubes semi-conducteurs).[24] Par contre, ces propriétés avantageuses s'accompagnent d'une conductivité thermique très importante pouvant atteindre des valeurs de 6600 W/mK selon une étude théorique.[25] Les atomes de carbone sont légers et forment un squelette très rigide qui propage efficacement les vibrations. L'intérêt d'un assemblage de nanotubes, tel qu'un film, est lié à la possibilité de moduler ces propriétés en jouant sur les jonctions nanotube-nanotube. Comme le montrera le chapitre suivant, ces jonctions jouent d'ailleurs un rôle primordial dans le transport des charges et de la chaleur.

1.3 Objectifs de la thèse

Ce travail a comme objectif général de vérifier dans quelles mesures l'activité optoélectronique des films de nanotubes de carbone dépend de leurs propriétés thermoélectriques. La motivation d'une telle étude s'explique, d'une part, par la difficulté de distinguer les effets provenant d'un chauffage local de ceux associés à la photo-génération de porteurs. En effet, une illumination, même d'intensité modérée, peut affecter la température d'un film de nanotubes puisque les nanotubes, de faible masse, ont donc une capacité thermique peu élevée. D'autre part, en étudiant les propriétés de films suspendus et donc dans une configuration favorable aux effets thermiques, nous serons à même d'explorer le potentiel de ces films comme matériau thermoélectrique, pour des applications telles que la génération thermoélectrique ou la détection de rayonnements infrarouges.

Notre travail s'appuie sur l'hypothèse qu'un assemblage de nanotubes permet d'obtenir un matériau massif, tout en profitant des avantages liés à une structure unidimensionnelle qui est marquée par des variations fortes dans la densité d'états électroniques. Ces variations sont prometteuses pour obtenir un matériau combinant une conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevés, d'où possiblement des effets thermoélectriques importants.

Les objectifs spécifiques de cette thèse sont les suivants :

- Modéliser la composante d'origine thermoélectrique dans la photoréponse d'un film de nanotubes de carbone
- Identifier les mécanismes de photoréponse des films de nanotubes de carbone
- Élaborer une méthode pour déterminer les propriétés thermoélectriques locales de films de nanotubes suspendus.
- Optimiser la photoréponse d'origine thermoélectrique d'un film de nanotubes de carbone
- Évaluer le potentiel d'un détecteur thermique basé sur la réponse d'origine thermoélectrique d'un film de nanotubes de carbone

- Développer une plateforme pour quantifier et optimiser les propriétés thermoélectriques de films de nanotubes de carbone

1.4 Structure de la thèse

La structure de cette thèse par articles est la suivante. Le chapitre 2 présente une revue de la littérature sur les caractéristiques optoélectroniques et thermoélectriques des films de nanotubes. Au chapitre 3, un modèle général est développé, qui détaille les différents effets thermoélectriques résultant d'une illumination locale. Ce modèle a ensuite été appliqué à un cas particulier, un film suspendu de nanotubes, afin de faire ressortir une relation reliant le photovoltage au profil de coefficient Seebeck local.

Les chapitres 4 à 8 traitent des principaux résultats expérimentaux de cette thèse. Le chapitre 4 présente la méthodologie expérimentale utilisée afin de fabriquer et de caractériser les films de nanotubes de carbone. Au chapitre 5, nous validons expérimentalement le modèle théorique, développé au chapitre 3. Pour y parvenir, la réponse photo-thermoélectrique d'un film suspendu est caractérisée (article #1), dans une configuration d'illumination locale. Une hypothèse du modèle, relative à l'impact négligeable des contacts, est ensuite vérifiée en examinant la photoconductivité d'un film de nanotubes déposé sur un substrat (article #2). Une fois le modèle confirmé, nous en présentons deux applications au chapitre 6. D'une part, nous l'utilisons pour suivre l'évolution des propriétés thermoélectriques d'un film dont l'état de dopage est progressivement modifié par l'application de recuits par courant. D'autre part, les données extraites à partir du modèle nous permettent de quantifier l'importance des effets de convection dans la dissipation de chaleur selon la pression environnante. Au chapitre 7, le modèle sert de guide dans l'optimisation de la photoréponse d'un film suspendu. Un prototype est d'ailleurs fabriqué, pour lequel les performances comme détecteur thermopile sont évaluées (article #3). Au chapitre 8, nous élaborons une méthode permettant de caractériser la dépendance de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck d'un film de nanotubes selon son niveau de dopage. Ces informations nous aideront entre autres à optimiser les performances des détecteurs thermopiles.

Le chapitre 9 discute des performances maximales présentées par une thermopile de nanotubes de carbone. L'importance du facteur de mérite ZT , ainsi que celle de la radiation thermique, sont notamment discutées. Finalement, la conclusion reprend les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail et présente les différentes perspectives qui en ressortent.

1.5 Collaborations et communications scientifiques

Ce travail de recherche a permis de générer plusieurs résultats, qui ont été communiqués tant oralement que par écrit. La première section détaille les différentes publications écrites à ce jour. La seconde, les principales présentations orales.

Les trois premières publications se retrouvent incorporées dans le corps de cette thèse. Les contributions dans les deux dernières publications, dont les résultats ont été présentés dans les thèses de Aguirre[26] et Adam,[27] sont liées au développement de protocoles permettant de fabriquer des réseaux de nanotubes.

Publications dans des revues avec comité de lecture :

B.C. St-Antoine, D. Ménard, R. Martel. *Photothermoelectric Effects in Single-Walled Carbon Nanotube Films : Reinterpreting Scanning Photocurrent Experiments*, Nano Research, vol. 5, 2012 pp. 73-81.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, R. Martel. "Single-Walled Carbon Nanotube Thermopile For Broadband Light Detection.," *Nano Letters*, vol. 11, 2011, pp. 609-13.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, R. Martel. "Position sensitive photothermoelectric effect in suspended single-walled carbon nanotube films.," *Nano Letters*, vol. 9, 2009, pp. 3503-8.

C.M. Aguirre, P.L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B.C. St-Antoine, P. Desjardins, and R. Martel, " The Role of the Oxygen/Water Redox Couple in Suppressing Electron Conduction in Field-Effect Transistors," *Advanced Materials*, vol. 21, 2009, pp. 3087-3091.

E. Adam, C.M. Aguirre, L. Marty, B.C. St-Antoine, F. Meunier, P. Desjardins, D. Ménard, and R. Martel, “Electroluminescence from single-wall carbon nanotube network transistors.,” *Nano letters*, vol. 8, 2008, pp. 2351-5.

Présentations orales avec comité de lecture:

B.C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel. “Thermopile Based On Single-Walled Carbon Nanotubes For Broadband Light Detection.” 4th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON), Bordeaux, France, 2011.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel. “Thermopile Based On Single-Walled Carbon Nanotubes For Broadband Light Detection.” Electrochemical Society (ECS) 219th Meeting, MA2011-01 / H4 - Carbon Nanotubes and Nanostructures: Applications and Devices, Montréal, Canada, 2011.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel. “Photoresponse in suspended single-walled carbon nanotube films.” 2nd Regional Nano Meeting, Sherbrooke, Canada, 2010.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel. “Photo-induced thermoelectric response in suspended single-walled carbon nanotube films.” American Physical Society (APS) March Meeting 2010, Portland, É.-U., 2010.

B.C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel. “Probing the doping state of suspended carbon nanotube films by photo-induced voltage response.” American Physical Society (APS) March Meeting 2009, Pittsburgh, É.-U., 2009.

CHAPITRE 2 RÉSUMÉ DES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE

Ce chapitre dresse un portrait général des propriétés des films de nanotubes de carbone et élabore sur le rôle clé joué par les jonctions nanotube-nanotube. Le chapitre débute avec une brève présentation de la structure et des propriétés électroniques des nanotubes individuels. Par la suite, les différentes propriétés thermoélectriques (conductivité électrique, conductivité thermique et coefficient Seebeck) des réseaux de nanotubes sont résumées. Différents travaux qui ont cherché à optimiser le potentiel thermoélectrique de réseaux de nanotubes sont alors présentés. Finalement, le chapitre se conclut en abordant l'état des connaissances, avant cette thèse, sur les mécanismes responsables de la photoconductivité dans les réseaux de nanotubes.

2.1 Propriétés des nanotubes individuels

2.1.1 Structure d'un nanotube de carbone

Un nanotube de carbone monoparoï peut être représenté par l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même. Le cylindre creux résultant est constitué d'atomes de carbone tenus par des liaisons sp^2 . Une seconde classe de nanotubes de carbone, appelée nanotube multiparoï, est constitué de l'emboîtement concentrique de plusieurs nanotubes monoparoï de différents diamètres. Ces nanotubes seront brièvement considérés dans ce travail, au chapitre 8, dans leur forme la plus simple, soit les nanotubes doubles-paroï.

Comme dans le cas du graphène, le réseau hexagonal d'un nanotube de carbone peut être généré à partir de deux vecteurs de base, \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Ces vecteurs de base ont des normes identiques de $|\vec{a}_1| = \sqrt{3} a_{c-c} = 2,46 \text{ \AA}$, où $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ est la distance séparant deux atomes de carbone voisins. De même, la cellule élémentaire comporte deux atomes, aux positions $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ et $\frac{2}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$.

Les nanotubes sont généralement indexés à l'aide d'un couple de nombre entiers (n, m) , appelé indices d'Hamada, qui décrit les composantes du vecteur chiral d'enroulement $\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$.

Le vecteur chiral relie deux sites équivalents du réseau cristallin qui coïncideront lors de l'enroulement du plan. Sa longueur correspond à la circonférence du nanotube et son orientation est perpendiculaire à l'axe d'enroulement du nanotube. À la figure 2-1, le vecteur chiral correspondant à un nanotube d'indices (6,3) est illustré.

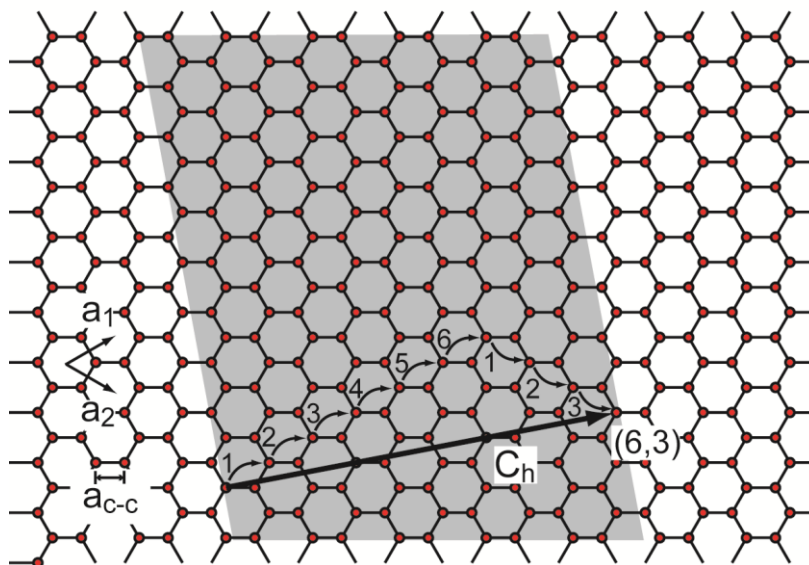


Figure 2-1 : Illustration schématique du vecteur chiral C_h d'un nanotube décomposé en fonction des vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau hexagonal du graphène.

2.1.2 Propriétés électroniques

Les caractéristiques principales des propriétés électroniques des nanotubes monoparois sont liées aux orbitales π et peuvent être dérivées à partir d'un calcul de liaisons fortes appliqué à la structure du graphène.[28] L'enroulement du nanotube impose cependant une quantification additionnelle restreignant les états électroniques possibles. Les états forment alors des bandes, dont les extrema coïncident avec des discontinuités marquées dans la densité d'états (appelées singularités de Van Hove). Comme l'enroulement dépend des indices n et m , il s'avère que la position de ces singularités varie selon les familles, ce qui confère aux nanotubes des propriétés distinctes. Un calcul par liaisons fortes révèle que les nanotubes respectant la condition $(n-m) \bmod 3 = 0$ ne possèdent pas de bande interdite et sont métalliques, alors que les nanotubes respectant $(n-m) \bmod 3 = \pm 1$ sont des semi-conducteurs avec une bande interdite inversement proportionnelle à leur diamètre. Une correction doit cependant être apportée à ce calcul afin de

tenir compte de la courbure des nanotubes, car celle-ci affecte notamment les intégrales de transfert entre les différentes orbitales atomiques. Cette correction entraîne une déviation de la dépendance de la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs avec le diamètre et provoque également l'ouverture d'une bande interdite dans les nanotubes métalliques d'indice n et m inégaux.[29] Comme les bandes interdites sont très faibles, ces derniers nanotubes sont appelés quasi-métalliques. La figure 2-2 détaille l'ensemble des cas de figures. Les densités d'états de nanotubes métalliques, quasi-métalliques et semi-conducteurs sont respectivement illustrées avec des nanotubes d'indices (6,6), (12,0) et (11,0). Ces densités d'états ont été obtenues à l'aide d'un programme codé en *Igor*, qui a calculé la dispersion des bandes électroniques d'un nanotube à l'aide d'un modèle de liaisons fortes à une particule. Les densités d'états ont ensuite été évaluées en dénombrant le nombre d'états par tranche d'énergie.

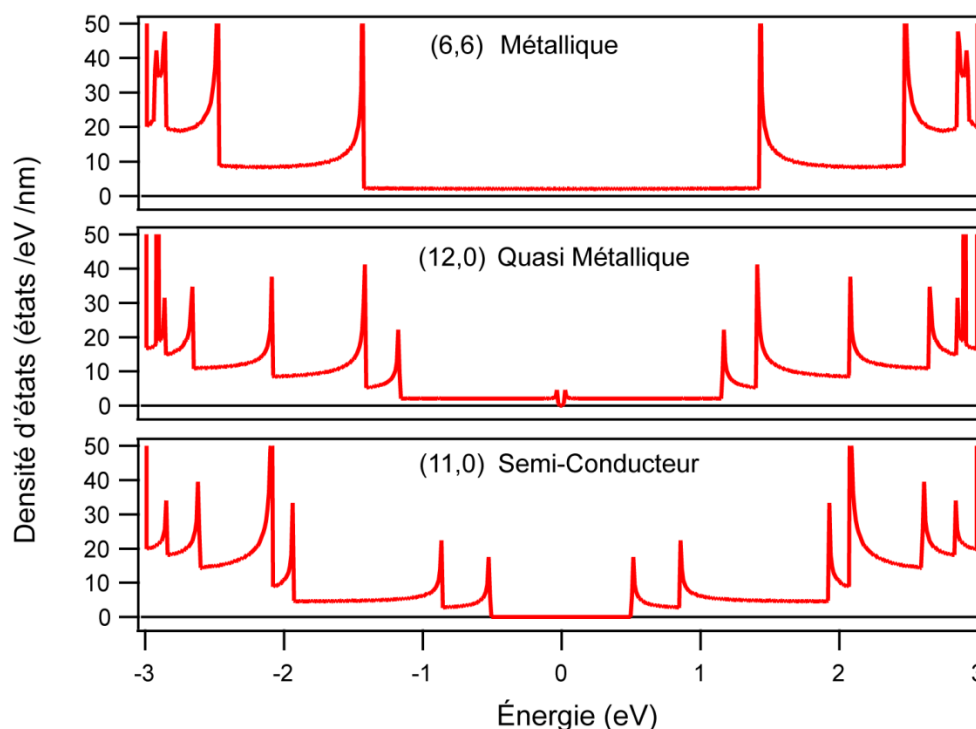


Figure 2-2 : Densités d'états calculées par un modèle de liaisons fortes pour différentes espèces de nanotubes. Les nanotubes seront respectivement qualifiés de métalliques, quasi-métalliques ou semi-conducteurs selon qu'ils présentent aucune bande interdite, une très faible bande interdite, ou une bande interdite modérée.

Les méthodes de synthèse actuelles produisent des échantillons faits d'un mélange de nanotubes métalliques, quasi-métalliques et semi-conducteurs. Dans le cas d'une synthèse par ablation laser, les nanotubes produits peuvent être caractérisés par une distribution gaussienne en diamètres.[30-31] Par contre, des travaux ont rapporté une croissance préférentielle de nanotubes ayant certains vecteurs chiraux,[30,32] alors que selon un autre travail, les vecteurs chiraux des nanotubes correspondraient pratiquement à une distribution aléatoire.[31] Dans cette thèse, nous supposons cette deuxième hypothèse et que statistiquement une majorité (2/3) de nanotubes soient semi-conducteurs. Cette hypothèse est supportée par l'observation de caractéristiques semi-conductrices pour des films minces de nanotubes dans un régime de percolation. Notons que tous les nanotubes monoparois proviennent du même fournisseur, et que les caractéristiques de ces nanotubes sont présentées à la section 4.2.

La coexistence de nanotubes semi-conducteurs et métalliques dans les échantillons disponibles commercialement représente un frein important limitant la recherche fondamentale et les performances des dispositifs. La présence d'un nanotube métallique dans un fagot est suffisante pour compromettre la photoluminescence de l'ensemble.[33] De même, les nanotubes métalliques réduisent généralement les performances de transistors à effet de champ basés sur des ensembles de nanotubes.[34] Dans un contexte thermoélectrique, il est aussi préférable d'utiliser uniquement les nanotubes semi-conducteurs en raison de leur coefficient Seebeck supérieur.[24] À ce jour, plusieurs techniques de séparation ont été développées afin d'augmenter la concentration de certaines espèces de nanotubes.[35-36] Cependant, ces techniques ont généralement de faibles rendements et contribuent à raccourcir significativement les nanotubes. Dans le cadre de cette thèse, les nanotubes utilisés n'ont fait l'objet d'aucun traitement d'enrichissement afin de préserver l'intégrité des nanotubes et leur longueur.

2.1.3 Propriétés optiques

Le développement a été basé jusqu'ici sur un modèle à une particule. Afin de comprendre les propriétés optiques des nanotubes, il importe cependant d'ajouter les effets à plusieurs corps. En effet, des calculs *ab-initio* ont montré que les interactions à plusieurs corps sont dominantes pour les nanotubes semi-conducteurs en raison de leur structure unidimensionnelle.[37] À cause du

faible écrantage dans les nanotubes, l'énergie d'un électron peut être considérablement abaissée si l'électron se trouve à proximité d'un trou, en raison de l'attraction coulombique entre ces particules de charge opposée. Cette paire électron-trou liée est appelée exciton. L'énergie de liaison des excitons dépend du diamètre des nanotubes et de la constante diélectrique du milieu environnant.[38] Pour des nanotubes isolés et de 1,2 nm de diamètre, l'énergie de liaison est de l'ordre de 0,5 eV.[38] Dans les nanotubes, le spectre d'absorption optique est dominé par les transitions excitoniques associées aux différentes singularités de Van Hove.[39]

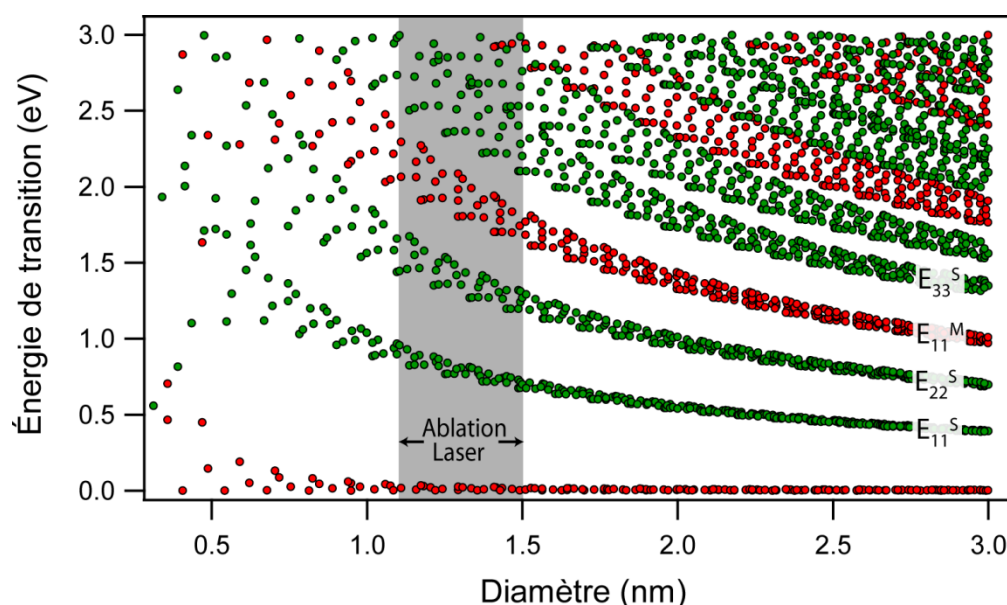


Figure 2-3 Diagramme de Kataura illustrant les différentes transitions optiques pour des nanotubes de différentes espèces. Les transitions sont identifiées par la notation E_{ij}^j , où j représente la nature des nanotubes (m = métallique et s = semi-conducteur) et $i=1,2,3,\dots$ est la transition entre la $i^{\text{ème}}$ bande de valence et de conduction. Les points rouges correspondent à des nanotubes métalliques ou quasi-métalliques alors que les points verts, à des nanotubes semi-conducteurs. La plage de diamètre correspondant aux nanotubes considérés dans ce travail, synthétisés par un procédé d'ablation laser, est colorée en gris.

En raison de la nature piquée des états excitoniques,[37] le spectre d'absorption d'un nanotube présente des pics d'absorption très marqués, dont la position dépend des indices n et m du nanotube. La figure 2-3 montre un diagramme de Kataura, où est représentée l'énergie des différentes transitions optiques d'un nanotube en fonction de son diamètre.[40] Les énergies ont

été obtenues à partir d'un calcul par liaisons fortes corrigé avec des termes supplémentaires servant à décrire les interactions à plusieurs corps. Chaque point vert (rouge) représente une transition optique correspondant à une espèce semi-conductrice (métallique).

Pour des ensembles de nanotubes comportant un grand nombre d'espèces, la structure des spectres d'absorption est généralement moins fine. D'une part, il est souvent impossible de résoudre les différentes espèces en raison du chevauchement entre les différents pics. De plus, les pics d'absorption de nanotubes assemblés en fagot sont élargis en raison d'un couplage électronique.[33,41] Par ailleurs, nous avons observé des structures généralement plus larges dans les spectres d'absorption de films de nanotubes (figure 2-4) comparativement à des solutions de nanotubes dispersés. Néanmoins, les méthodes de spectroscopie optique fournissent un estimé des diamètres des nanotubes présents dans l'échantillon. Sur la figure 2-4, la position des transitions optiques coïncide approximativement avec celle prévue selon le diagramme de Kataura, calculée avec une valeur de recouvrement γ_0 de 2,89 eV,[42] pour des nanotubes ayant des diamètres compris entre 1,1 et 1,5 nm.

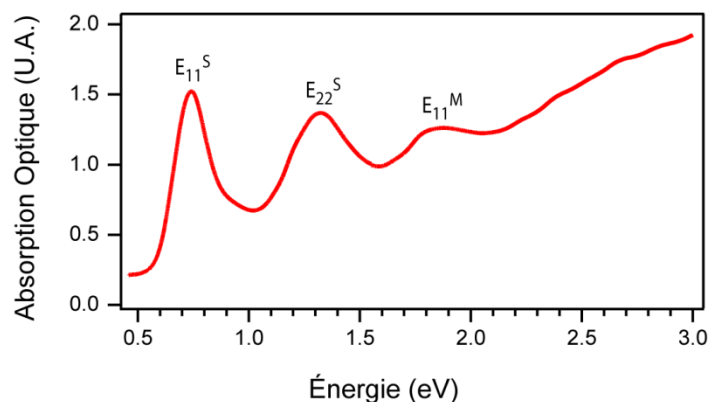


Figure 2-4 : Spectre d'absorption optique d'un film de nanotubes synthétisés par ablation laser. Les deux premières transitions excitoniques des nanotubes semi-conducteurs (E_{11}^S , E_{22}^S) et la première transition des nanotubes métalliques (E_{11}^M) sont identifiées.

2.2 Propriétés des réseaux de nanotubes

De nombreuses études se sont intéressées aux réseaux de nanotubes puisqu'un tel ensemble permet une uniformisation des propriétés hétérogènes de chacun de leurs constituants. Ces travaux ont également été motivés par les promesses d'un matériau à faible coût, flexible et qui pourrait servir à une variété d'applications : transistor à effet de champ, électrodes minces et transparentes, etc.[26]

2.2.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique d'un réseau de nanotubes dépend d'un grand nombre de paramètres. Certains sont directement liés aux caractéristiques des nanotubes individuels utilisés, tels que la longueur des nanotubes, leur diamètre, leur vecteur chiral, leur qualité cristalline et le ratio entre le nombre de nanotubes semi-conducteurs et métalliques.[43-45] Toutefois, comme le transport électrique s'effectue au travers de jonctions nanotube-nanotube, l'interaction entre les différents nanotubes est également déterminante. Cette interaction dépend notamment de l'angle de contact entre les nanotubes qui forment des jonctions, de la compacité du réseau et de l'accord entre les réseaux cristallins des nanotubes qui sont en contact.[44,46]

Afin de faire ressortir l'importance des jonctions dans le transport électrique, il est instructif de comparer la résistance de ces dernières avec celle d'un nanotube. Selon une compilation de différents résultats par Li *et al.*, la résistance d'un nanotube augmenterait linéairement avec la longueur (environ 6 k Ω par micron), pour des nanotubes de plus d'un micron.[47] Notons que cette tendance n'est plus respectée pour des longueurs inférieures à 1 micron, où le transport balistique impose une résistance minimale de 6,5 k Ω dans un nanotube monoparoï. En contraste, des résistances de l'ordre de 250 k Ω ont été rapportées pour des jonctions entre des nanotubes de mêmes types (semi-conducteurs ou métalliques).[48] Ces résistances deviennent encore plus importantes (augmentation d'environ 2 ordres de grandeur) dans le cas d'une jonction entre des nanotubes semi-conducteur et métallique, en raison de la présence d'une barrière Schottky. Dans cette dernière situation, la résistance a été extraite en se limitant à la partie linéaire de la courbe I-V, qui correspond à des différences de potentiel faibles.

L'importance des jonctions dépendrait donc de la longueur moyenne des nanotubes et serait d'autant plus marquée que les nanotubes sont courts. Ce résultat a été mis en évidence dans une étude de Hetch *et al.*, qui a caractérisé la dépendance de la résistance électrique de réseaux de nanotubes selon la longueur moyenne des nanotubes.[43] En effet, les auteurs soutenaient que dans le cas où la résistivité des nanotubes est supérieure à celle des jonctions, la conductivité des réseaux ne devrait pas être significativement affectée par une variation de la longueur moyenne des nanotubes L_{moy} , résultante par exemple d'une découpe de chaque nanotube en deux moitiés (pour des densités de nanotubes au-dessus du seuil de percolation). Or, une dépendance en puissance de la conductivité a été observée, $\sigma \propto L_{moy}^{1,46}$, sur une plage de longueurs moyennes variant de 0,2 μm à 4 μm . Précisons que pour cette plage de longueurs, la résistance des nanotubes est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle des jonctions (3 ordres de grandeur dans le cas de jonction avec une barrière Schottky). Par ailleurs, notons que cette dépendance en longueur ($\sigma \propto L^\alpha$ et $\alpha=2,32$) a pu être correctement prédite par un modèle stochastique, dans laquelle seule la contribution propre à la résistance des jonctions a été considérée.[49]

En raison du rôle prédominant des jonctions, il s'avère possible de comprendre l'impact de certains paramètres sur la conductivité d'un réseau en considérant leur répercussion sur les jonctions nanotubes-nanotubes. Ainsi, une étude expérimentale a révélé qu'un dopage chimique permet d'améliorer la conductivité électrique d'un réseau principalement grâce à la diminution de la résistance aux jonctions nanotubes-nanotubes.[50] De plus, de nombreux travaux ont fait état d'une amélioration de la conductivité électrique liée à l'exfoliation des nanotubes.[43,44,49,51] En effet, à compacité égale, le degré d'individualisation influe sur la densité de jonctions dans le réseau, ce qui modifie la conductivité électrique du système. Finalement, une orientation préférentielle des nanotubes, qui résulte par exemple d'un alignement à l'aide d'un champ magnétique, permet de créer des chemins électriques avec un nombre inférieur (ou supérieur) de jonctions selon la direction considérée. Ainsi, un tel alignement conduit à une anisotropie dans la conductivité électrique.[52]

Des calculs théoriques, qui ont modélisé la résistance de jonctions nanotube-nanotube, ont montré la grande sensibilité de ces jonctions à leur structure atomique.[46] La résistance de ces

jonctions peut augmenter de plusieurs ordres de grandeurs en déplaçant, sur une distance de l'ordre de l'atome, un nanotube par rapport à l'autre. Ces calculs ont par ailleurs identifié des configurations favorables, présentant une conductivité optimale grâce à l'accord entre les structures de chaque nanotube. Notons de plus que la conductivité dépend du vecteur chiral des nanotubes, et des angles relatifs entre chacun des nanotubes.

Néanmoins, il importe de souligner que la conductivité électrique des nanotubes individuels peut devenir un facteur limitant si ces nanotubes ont une mauvaise qualité cristalline,[44] ou si leurs propriétés de transport sont modifiées au moyen d'une fonctionnalisation covalente.[53]

Nous terminerons cette sous-section en considérant le cas des réseaux épars. En effet, comme le transport électrique obéit à un modèle de percolation,[54] la connectivité du réseau peut présenter une transition abrupte lorsqu'on modifie la densité des nanotubes présents dans le réseau. Cette transition se manifestera pour des nanotubes métalliques par le passage d'un état isolant à un état conducteur lorsqu'une certaine concentration, appelée le seuil de percolation, est atteinte. Le phénomène de la percolation est illustré à la figure 2-5, où l'on représente l'importante variation (plus de 5 ordres de grandeur) de la conductivité électrique de réseaux en fonction de la densité de nanotubes.[26] Dans cette étude, les réseaux étaient caractérisés dans une configuration de transistors à effet de champ. Ainsi, en appliquant un potentiel positif sur la grille, on venait sonder l'état OFF du transistor, où seuls les nanotubes métalliques contribuaient à la conductivité du transistor. En raison du rapport longueur/diamètre très élevé des nanotubes, le seuil de percolation pour des réseaux de nanotubes est généralement très faible.[55] À la figure 2-5, ce seuil a été évalué à environ $3,7 \pm 0,7$ nanotubes/ μm^2 pour des réseaux 2-D de nanotubes ayant une longueur moyenne de $2,3 \pm 1$ μm . [26] Notons que le modèle s'applique également aux réseaux composites (3-D) dans lesquels les nanotubes sont intégrés dans une matrice isolante.[56-57]

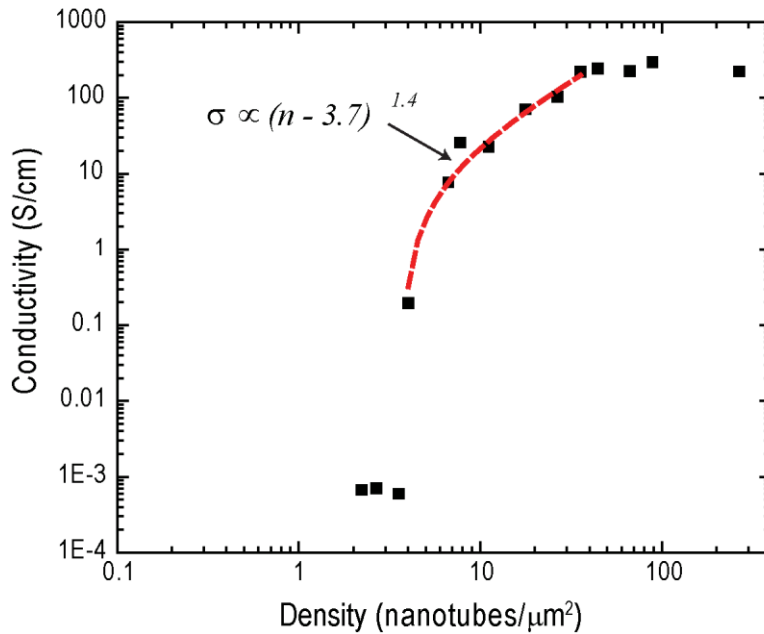


Figure 2-5 : Conductivité électrique de réseaux de nanotubes en fonction de leur densité de nanotubes dans l'état OFF. L'ajustement des données à une loi de puissance est représenté en traits pointillés, et démontre un comportement typique d'un régime de percolation. Tiré de [26].

Il est possible de distinguer la percolation des nanotubes semi-conducteurs de celle des nanotubes métalliques, à cause de la plus grande abondance des premiers. En conséquence, les réseaux peuvent présenter des caractéristiques I-V semi-conductrices si la concentration de nanotubes est assez faible pour éviter la percolation des métalliques, mais que des chemins composés de nanotubes semi-conducteurs sont formés.[26] La plage d'épaisseurs de tels réseaux semi-conducteurs 2-D dépend de façon critique des abondances relatives entre les nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Dans le cas d'un ratio typique 1:2, elle est limitée à de très faibles épaisseurs, afin d'éviter la percolation des nanotubes métalliques. À des épaisseurs supérieures, ces réseaux deviendront métalliques, en égard à la très faible modulation de la conductance électrique. Le transport dans ces réseaux métalliques diffère cependant du comportement usuel d'un métal, puisque la résistance électrique y diminue avec une augmentation de la température jusqu'à une certaine température critique. Précisons que cette température dépend de l'état de dopage et de désorption du réseau : pour des réseaux non-dopés, des mesures ont montré l'existence d'un tel régime d'activation thermique jusqu'à des températures de 450K.[58]

2.2.2 Conductivité thermique

Les nanotubes de carbone sont caractérisés par une conductivité thermique exceptionnellement élevée, avec des valeurs théoriquement prédites de 6600 W/mK [25] et expérimentales rapportées de plus de 3000 W/mK (pour des nanotubes multiparois).[59] Toutefois, la conductivité thermique des réseaux aléatoires de nanotubes monoparois est inférieure d'environ deux ordres de grandeur à cause de la forte résistance thermique d'interface aux jonctions nanotube-nanotube,[57,60] pour des valeurs expérimentales se situant entre 15 et 80 W/mK, à température ambiante.[52,60,61] Pour des réseaux 3-D de nanotubes, une étude récente a rapporté des valeurs encore plus basses, comprises entre 0,13 et 0,20 W/mK, typiques d'un isolant thermique.[62]

Des calculs ont suggéré une dépendance de la résistance thermique des jonctions avec l'aire du contact et la distance de séparation entre les nanotubes.[63,64] Ce résultat pourrait expliquer la plus grande conductivité thermique des réseaux obtenus par filtration (processus qui compacterait les nanotubes les uns sur les autres) comparativement aux réseaux obtenus sur une grille placée dans un réacteur de synthèse.[60] De plus, la faible compacité des réseaux 3-D de nanotubes permettrait d'expliquer la nature presque isolante de ces systèmes. Le transport thermique dans les réseaux de nanotubes provient essentiellement de la propagation des phonons (~99%), comme le montrent d'ailleurs les valeurs de $(4 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$, qui ont été mesurées pour le rapport $(\kappa/\sigma T)$ dans de tels réseaux,[65] et qui sont beaucoup plus élevés que le nombre de Lorenz ($2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$).

En raison de la similitude entre les équations régissant le transport électrique et le transport thermique, il serait vraisemblable de s'attendre à ce que la conductivité thermique obéisse également à un modèle de percolation.[63] Son observation est cependant beaucoup moins évidente. La percolation dans la conductivité thermique n'a pas été étudiée sur des réseaux 2-D, probablement en raison de la contribution importante du substrat. Le problème de la percolation dans la conductivité thermique a soulevé un vif intérêt dans les réseaux composites, où la conductivité thermique pourrait être augmentée par l'intégration de nanotubes dans une matrice isolante.[57,66] Les augmentations sont toutefois bien en deçà des prédictions théoriques, en raison de la diffusion importante des phonons aux interfaces.[56] Plusieurs études ont été

incapables d'observer la percolation de la conductivité thermique parallèlement à la percolation électrique.[67,68] La possibilité a d'ailleurs été soulevée qu'en dessous d'un certain seuil, la connectivité du réseau permette le transport de charges électriques, mais pas celui de la chaleur.[69]²

2.2.3 Coefficient Seebeck

2.2.3.1 Notions théoriques

Le coefficient Seebeck constitue une sonde très fine des propriétés de transport d'un matériau. Pour des systèmes macroscopiques, sa modélisation est généralement basée sur le formalisme de Boltzmann,[70] où le coefficient Seebeck est exprimé à partir d'une intégrale sur les vecteurs d'onde des différents états.[71] Ici, nous avons plutôt opté pour la formulation de Mott et Culter, [23,70] qui permet d'exprimer le coefficient de Seebeck à partir d'une intégrale en énergie, E :

$$S = \frac{k_B}{\tilde{q}} \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} \sigma(E) \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) \left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE, \quad (2-1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, \tilde{q} est la charge des porteurs, μ est le potentiel chimique, $\sigma(E)$ est la conductivité différentielle en énergie (présentée à l'équation 1-3) et f_0 est la fonction représentant la distribution d'équilibre des électrons. La fonction $\left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right)$ représente une cloche centrée sur le potentiel chimique ayant une largeur de l'ordre de $k_B T$. [16] Le coefficient Seebeck sera d'autant plus élevé que la conductivité est importante et asymétrique dans la fenêtre d'énergie où se situe cette cloche. Cette asymétrie détermine d'ailleurs le signe du coefficient Seebeck. Pour des semi-conducteurs, l'asymétrie liée à la forme des bandes permet d'utiliser le signe du coefficient Seebeck comme un indicateur du type de porteurs majoritaires.

² D'après les auteurs, l'absence de percolation dans la conductivité thermique pourrait être attribuée à la résistance thermique élevée des jonctions nanotube-nanotube ou encore à la résistance thermique élevée entre les nanotubes et la matrice de polymère.

La dépendance en température du coefficient Seebeck présente des caractéristiques distinctes selon la nature du système considéré. Par exemple, les métaux et les semi-conducteurs dégénérés auront une dépendance linéaire. Cette dépendance apparaît notamment dans la formule de Mott (équation 1-2) qui découle de l'équation 2-1 pour ces matériaux.[70] Dans le cas d'un semi-conducteur non-dégénéré, le coefficient Seebeck varie plutôt inversement avec la température:[70]

$$S = \frac{k_B}{\tilde{q}} \left[\frac{|E_F - E_{ext}|}{T} + \beta \right] \quad (2-2)$$

où $|E_F - E_{ext}|$ est la différence entre le niveau de Fermi et l'extrémité de la bande et β est une constante indépendante de la température.

2.2.3.2 Coefficient Seebeck des nanotubes de carbone

Les premières mesures de coefficient Seebeck ont été réalisées sur des nanotubes assemblés en fagots (et en réseaux) afin de mieux comprendre le transport électronique dans ces systèmes.[72-75] Ces études ont rapporté une dépendance en température différente de celle d'un métal ou d'un semi-conducteur usuels.[72,73] Tel qu'illustré à la figure 2-6, le coefficient Seebeck tend vers zéro à une température nulle, mais son comportement n'est pas linéaire comme celui d'un métal. Comme les coefficients Seebeck d'éléments en parallèle sont pondérés par leur conductivité électrique respective, on s'attend à ce que dans un fagot les nanotubes métalliques aient une contribution supérieure à des niveaux de dopage faibles. Ainsi, les valeurs des coefficients Seebeck observés à température ambiante paraissaient élevées considérant les faibles coefficients Seebeck des nanotubes métalliques. Des calculs ont prédit des coefficients Seebeck inférieurs à 1 $\mu\text{V/K}$ pour des nanotubes d'indice (10,10) en raison de la symétrie électron-trou.[72,76] Cette symétrie peut toutefois être brisée par plusieurs mécanismes tels que l'interaction entre les nanotubes d'un fagot ou la présence d'états résonants liés à des impuretés.

Dans certains travaux, la dépendance en température du coefficient Seebeck a été modélisée à partir des contributions propres aux différents types de nanotubes (métalliques et semi-conducteurs) pondérées par leur conductivité relative.[72,77] Si l'ajustement avec la courbe expérimentale était satisfaisant, le sens physique des paramètres l'était moins. Le modèle

assumait une très forte contribution positive (de l'ordre de $200\mu\text{V/K}$ à 300K) des nanotubes métalliques qui s'opposait à celle des nanotubes semi-conducteurs.

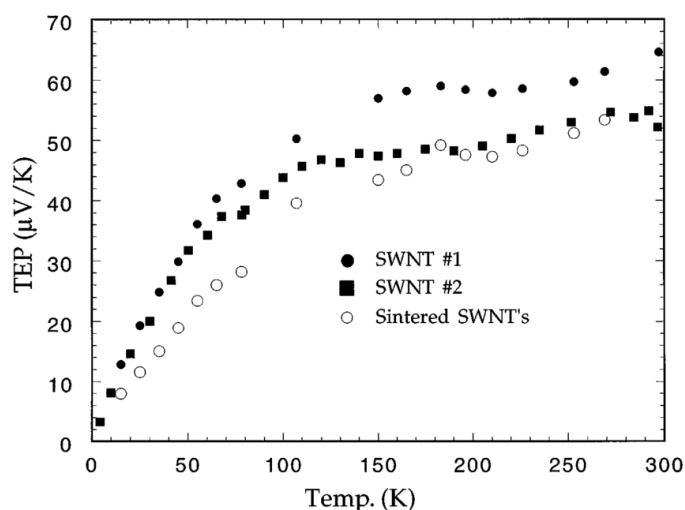


Figure 2-6 : Coefficient Seebeck de trois fagots de nanotubes de carbone. Figure adaptée de la référence [72].³

Par ailleurs, la dépendance non-linéaire en température soulève la possibilité d'une contribution des phonons, qui se manifesterait à travers un mécanisme appelé « phonon drag ».[72,76,78]⁴ Cette contribution des phonons s'ajouterait à la composante diffusive du coefficient Seebeck, proportionnelle à la température. Comme le mécanisme de phonon drag a un effet maximal à basse température, il pourrait causer un épaulement ou même un pic dans le coefficient Seebeck. En effet, le mécanisme est activé thermiquement grâce à l'augmentation de la population phononique, mais son efficacité se détériore à plus hautes températures en raison d'une diminution progressive de la longueur de diffusion des phonons.

³ Adaptation avec permission de J. Hone, I. Ellwood, M. Muno, A. Mizel, M. L. Cohen, and A. Zettl, PRL, Vol. 80, pp. 1042-1045, 1998. Copyright 1998 de l'American Physical Society.

⁴ Un gradient de température initie dans un système des flux des porteurs de charges et des phonons. Or, à basses températures, ces flux peuvent devenir interdépendants. Les phonons peuvent augmenter (ou restreindre) la diffusion normale des porteurs de charge en leur transférant une partie de leur énergie et de leur quantité de mouvement par des interactions électrons-phonons.

Le mécanisme de « phonon drag » a été démontré de façon élégante pour des films de nanotubes présentant de forts dopages.[78] Ainsi, des pics à 25K et 50K ont été observés pour des films de nanotubes dopés à l'acide nitrique et sulfurique respectivement. Cependant, l'importance de cet effet demeure encore incertaine pour des films de nanotubes non-dopés.

En général, l'interprétation des résultats devient vite complexe pour des réseaux de nanotubes non-dopés, pour lesquels on doit traiter i) les interactions inter-nanotubes dans les fagots, ii) les modifications dans la densité d'états attribuables à la courbure des nanotubes et iii) les effets des molécules gazeuses absorbées sur les parois des nanotubes.[78]

Plus récemment, notre compréhension s'est enrichie grâce à des mesures effectuées sur des nanotubes individuels.[24] Ces mesures ont montré que le coefficient de Seebeck de nanotubes semi-conducteurs était lié à leur conductivité électrique selon la relation de Mott (équation 1-2) et qu'ils pouvaient présenter un coefficient Seebeck très élevé (pic à 260 $\mu\text{V/K}$ à température ambiante). De plus, l'expérience a confirmé que les nanotubes métalliques présentaient des coefficients Seebeck plus faibles.[24] Ces derniers résultats suggèrent donc que la présence de nanotubes métalliques dans un réseau contribue effectivement à diminuer le coefficient Seebeck maximal pour un tel système.

2.2.3.3 Effet des gaz sur les propriétés des nanotubes

Les mesures de coefficient Seebeck s'avèrent très sensibles à la présence de molécules gazeuses dans l'environnement des nanotubes. Au début des années 2000, de nombreux travaux se sont intéressés à caractériser l'interaction entre différents gaz et les nanotubes en utilisant le coefficient Seebeck comme sonde.[74,79-82] Dans le cas d'une interaction faible, telle que la physisorption d'une molécule, la densité de porteurs demeure pratiquement inchangée et le coefficient Seebeck varie légèrement en raison d'un mécanisme supplémentaire de diffusion pour les porteurs. On s'attend alors à ce que dans un régime de faibles perturbations, la variation du coefficient Seebeck soit proportionnelle à celle observée pour la résistance électrique. Une telle proportionnalité a effectivement été observée pour le diazote, le dihydrogène, les gaz nobles (He, Ne, Ar, Xe), des alcools (méthanol, éthanol, propanol).[76,81,82] En contraste, une relation non

linéaire (figure 2-7) a été observée pour le dioxygène et l'ammoniac gazeux, qui a été interprétée comme la signature d'un transfert de charges.[80]

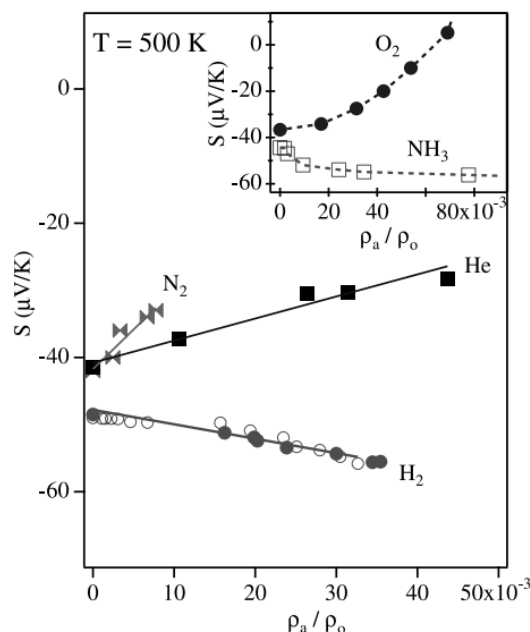


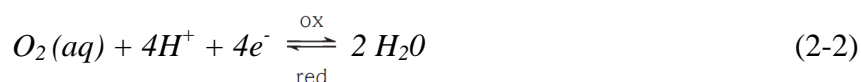
Figure 2-7 : Coefficient Seebeck d'un film de nanotubes représenté en fonction de la variation relative de sa résistivité électrique pour différents gaz. À la résistivité initiale ρ_0 s'ajoute une contribution supplémentaire ρ_a , liée à la présence de molécules adsorbées. Adapté de [80].⁵

Une caractéristique principale qui ressort de ces différents travaux est le rôle capital joué par le dioxygène.[74,79] En effet, le signe du coefficient Seebeck semble directement lié à la présence de dioxygène adsorbé sur les nanotubes, le coefficient étant positif dans l'état « dopé » au dioxygène, négatif sinon.[74,75] Des valeurs comprises entre 45 $\mu\text{V/K}$ et -60 $\mu\text{V/K}$ ont d'ailleurs été obtenues sur un même film pour différents états d'oxygénation.[74] Cependant, l'effet du dioxygène se distingue de celui associé à d'autres dopants (tels des acides ou des métaux alcalins, présentés à la section 2.2.3.4). Le rôle particulier de l'oxygène est notamment mis en évidence dans le comportement de transistors basés sur des nanotubes semi-conducteurs individuels.

⁵ Adaptation de Chemical Physics Letters, C. K.W. Adu, G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, H. E. Romero, P. C. Eklund, Carbon nanotubes: A thermoelectric nano-nose, pp. 31-35, Copyright 2001, avec permission de Elsevier.

Contrairement au potassium, le dioxygène ne décale pas simplement la caractéristique I-V du dispositif.[83] La présence du dioxygène a plutôt pour effet de faire disparaître la branche n (liée aux électrons). Afin de récupérer le comportement ambipolaire du transistor, un recuit sous vide est nécessaire.

Le rôle du dioxygène a été longtemps débattu. Selon des calculs théoriques, la chimisorption du dioxygène sur les nanotubes n'est pas stable (dans l'état triplet de l'oxygène) et sa physisorption n'entraîne qu'un très faible transfert de charges.[84,85] De plus, des expériences de thermodésorption ont montré que l'adsorption du dioxygène sur les nanotubes était principalement due à des forces de Van der Waals, caractérisée par des températures de désorption très basses (de l'ordre de 70K).[86] Parallèlement, les travaux de Heinze *et al.* ont suggéré que le principal effet du dioxygène était de modifier le travail de sortie des électrodes métalliques, ce qui affectait la hauteur de la barrière Schottky formée entre les nanotubes semi-conducteurs et l'électrode métallique.[83] Cette hypothèse, qui rendait compte de la disparition de la branche n dans les transistors à base de nanotubes individuels, ne permettait cependant pas d'expliquer l'effet du dioxygène sur le coefficient Seebeck de films de nanotubes. Plus récemment, un mécanisme faisant intervenir le couple rédox H_2O / O_2 a été proposé.[87]



L'équilibre entre le niveau de Fermi et le potentiel rédox conduit à un transfert de charges, ce qui contribue généralement à appauvrir en électrons les nanotubes. Il importe de souligner que ce mécanisme est inopérant en l'absence d'eau, puisque le dioxygène doit se retrouver sous forme aqueuse. Toutefois, comme les nanotubes sont généralement déposés sur des substrats hydrophiles (par exemple, l'oxyde de silicium), une couche d'eau sera naturellement présente si les échantillons ont été exposés à l'air ambiant.

2.2.3.4 Effet du dopage

Comme le démontre l'effet du dopage par le couple eau-dioxygène, le coefficient Seebeck d'un film de nanotubes varie considérablement en fonction de son niveau de Fermi. De plus, à l'instar des semi-conducteurs traditionnels, le signe du coefficient Seebeck est un indicateur du type de porteurs dans les nanotubes. Ainsi, les films dopés par des acides (nitrique et sulfurique)

présentent un coefficient Seebeck positif. Or, des études ont montré que ces acides augmentent la conductivité des films en abaissant le niveau de Fermi dans la bande de valence des nanotubes.[88]. À l’opposé, le coefficient Seebeck des nanotubes devient négatif après un dopage par un métal alcalin (potassium, césium) [89] ou une fonctionnalisation par du polyéthylène imine.[90] L’adsorption de ce polymère entraîne un transfert d’électrons vers les nanotubes en raison de la propension des groupements imines à donner des électrons.[91]

2.2.4 Performances thermoélectriques des réseaux de nanotubes

Les réseaux de nanotubes sont caractérisés par un faible coefficient de performance ZT (évalué à 10^{-4} par Zhan et al. pour des réseaux à température ambiante).[6] Une lacune fréquemment identifiée des réseaux 2-D de nanotubes (dans une perspective thermoélectrique) est leur conductivité thermique élevée (valeurs typiques entre 15 et $80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Grâce à la présence des jonctions nanotube-nanotube, la conductivité thermique de ces systèmes est d’un à deux ordres de grandeur inférieure à celle d’un nanotube individuel. Cependant, la conductivité thermique de ces réseaux demeure élevée, en comparaison avec celle des autres matériaux semi-conducteurs considérés pour des applications thermoélectriques.[9]

Différentes approches ont été explorées afin de réduire la diffusion de la chaleur. Un coefficient de 0,018 a été mesuré à 850K lorsqu’un ensemble de nanotubes ont été intégrés dans une céramique.[6] Un autre travail a montré une amélioration du coefficient ZT (avec une valeur de 0,006) à température ambiante, en utilisant cette fois une matrice de polymère.[5] Le composite a été obtenu à partir d’une émulsion, formée de particules (acétate de polyvynyle) de 0,14 à $3,5 \mu\text{m}$ de diamètre. Les nanotubes se retrouvent expulsés de certaines régions, ce qui améliorerait leur connectivité. L’amélioration du coefficient ZT s’expliquerait par les propriétés des jonctions nanotube-nanotube, qui seraient électriquement connectées, mais thermiquement déconnectées. D’après l’étude, ces systèmes sont caractérisés par des conductances thermiques inférieures à $0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, même pour des composites dans lesquels la fraction massique de nanotubes atteint 20%. Plus récemment, un rapport sur des réseaux 3-D de nanotubes a suggéré qu’un tel matériau

présenterait un coefficient d'environ 0,2 à température ambiante.[62]⁶ Cette fois encore, l'amélioration proviendrait principalement de l'importante réduction de la conductivité thermique, à cause de la très faible compacité du réseau.

Néanmoins, l'optimisation des propriétés thermoélectriques ne doit pas négliger la conductivité électrique et le coefficient Seebeck des réseaux de nanotubes. Tel qu'expliqué précédemment, ces deux propriétés sont fortement dépendantes de la position du potentiel chimique. L'importance de cette optimisation se reflète d'ailleurs dans une étude récente qui a montré que l'ajout de particules métalliques pouvait causer une modulation de deux ordres de grandeurs dans le facteur de puissance ($S^2\sigma$) d'un réseau de nanotubes.[4]

2.2.5 Photoconductivité des films de nanotubes de carbone

L'origine de la photoconductivité dans les réseaux de nanotubes est une question à laquelle s'intéresse directement cette thèse. Au moment où cette thèse a été entreprise, le sujet avait déjà été exploré à plusieurs reprises et différents mécanismes, proposés. En introduction, nous présenterons d'abord quelques observations réalisées sur un système plus simple, soit les nanotubes individuels.

Plusieurs expériences réalisées sur des nanotubes individuels ont présenté la signature d'effets excitoniques.[92-94] La photoréponse était caractérisée par des pics qui ont été associés aux différentes transitions excitoniques des nanotubes. La dissociation des excitons liés à la première singularité a été expliquée par les champs électriques appliqués sur le dispositif.[93,95] Par ailleurs, des expériences réalisées avec une illumination locale ont fait ressortir la sensibilité de la photoréponse aux champs électriques locaux dans le nanotube.[96,97] Des maxima de photocourant de signes opposés ont notamment été observés aux jonctions nanotube-électrode, où le champ électrique lié aux barrières Schottky séparait les charges photo-générées. Dans un autre travail, des effets photo-thermiques ont également été révélés.[98] Des diminutions de courant

⁶ Cette valeur du coefficient ZT est basée sur une estimation de la conductivité électrique de ces systèmes faits uniquement de nanotubes.

électrique ont été constatées lorsqu'une section d'un nanotube métallique (ou d'un nanotube semi-conducteur dopé électrostatiquement) était illuminée. Ce photocourant, de signe négatif, a été interprété par un mécanisme bolométrique où le chauffage du nanotube provoquait l'augmentation de sa résistance électrique.

L'étude de la photoconductivité de films de nanotubes présente des difficultés supplémentaires par rapport à celle d'un nanotube individuel. D'une part, les films de nanotubes sont constitués d'un mélange de nanotubes métalliques et semi-conducteurs, caractérisé par une certaine distribution de diamètres. Le système est donc beaucoup plus complexe à modéliser. D'autre part, la conductivité électrique des nanotubes individuels peut être facilement modulée par une grille électrique, ce qui n'est généralement pas le cas des films de nanotubes en raison de la percolation des nanotubes métalliques.

Une première investigation a rapporté un déplacement élastique de nanotubes lors de l'illumination de fagots collectés entre deux électrodes.[99] Ce déplacement s'accompagnait d'un photocourant dont l'origine a été attribuée à de possibles effets photovoltaïques ou thermoélectriques. Un autre groupe a caractérisé le photocourant d'un film de nanotubes à l'aide d'un laser pulsé.[100-102] La photoréponse présentait un temps de réponse de l'ordre de la nanoseconde [100-102] et des pics qui ont été attribués tantôt à des transitions excitoniques,[101] tantôt à une photoexcitation de porteurs libres [100,101] dans les nanotubes semi-conducteurs de l'échantillon. Selon les auteurs, la photoconductivité permettrait de sonder les caractéristiques des nanotubes semi-conducteurs uniquement. La photoconductivité d'un film a également été étudiée à l'aide d'une illumination continue.[103] La photoréponse, qui obéissait alors à une cinétique beaucoup plus lente, a été expliquée par la désorption moléculaire de dioxygène adsorbée à la surface des nanotubes, qui serait induite par l'illumination. Par la suite, plusieurs travaux se sont intéressés à la photoréponse de films de nanotubes aux dimensions macroscopiques sous illumination locale.[104-107] Ces études ont révélés des photoréponses qui dépendaient de la position de l'illumination, avec des maxima aux jonctions nanotube-électrode. Ces effets ont été associés à un mécanisme faisant intervenir les barrières Schottky. Selon le modèle proposé (voir figure 2-8), les électrons photogénérés diffuseraient du film de nanotubes vers l'électrode.[105-107] Ceux-ci, une fois parvenus dans l'électrode voisine, ne pourraient retraverser vers le film en

raison de la forme de la barrière Schottky. De cette séparation de charges résulterait le photocourant.⁷

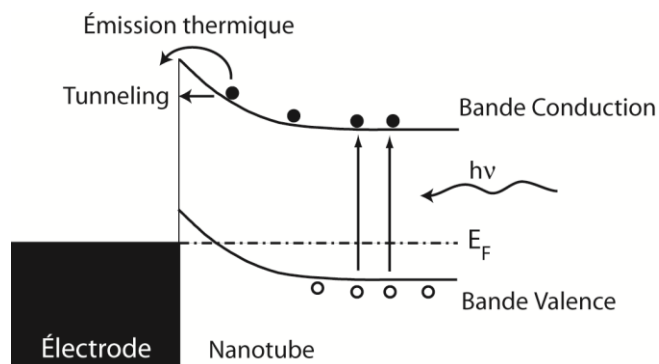


Figure 2-8 : Mécanisme proposé pour expliquer les maxima de photocourant localisés à la jonction électrode-nanotube d'un film de nanotubes. [105-107]

En identifiant l'importance du chauffage radiatif pour des films de nanotubes, les travaux de Itkis *et al.* ont élargi notre compréhension de la photoconductivité dans ces systèmes.[10] Ces travaux ont montré qu'une très faible illumination (de 0,12 μW) était suffisante pour induire des effets mesurables sur des films suspendus et placés dans une enceinte sous vide. Ces conditions, qui favorisent l'isolation thermique du film, permettent d'amplifier de cinq ordres de grandeur la photoréponse attribuée à un mécanisme bolométrique. Leur identification s'appuyait entre autre sur la corrélation entre la valeur de la photoréponse et la variation en température de la résistance électrique. Suite à cette découverte, plusieurs travaux ont cherché à maximiser la détection lumineuse (par un effet bolométrique) de ces réseaux.[108-110,111]

⁷ Les résultats présentés à la section 5.4 de cette thèse remettent en question la validité de ce modèle et suggèrent plutôt que la photoréponse soit liée à des effets photothermoélectriques, effets qui n'avaient pas été considérés dans les précédentes études.

CHAPITRE 3 MODÉLISATION DES EFFETS THERMIQUES LIÉS À UNE ILLUMINATION LOCALE

Une illumination peut induire une photoréponse électrique (photocourant/photovoltage) dans un système en raison d'une perturbation de l'équilibre thermodynamique. Dans des matériaux semi-conducteurs, cette perturbation se manifeste entre autres par des modifications de la densité de porteurs et de la température du système. Toutefois, l'impact de ces deux modifications n'est pas toujours aussi important, ce qui permet de classer les différents mécanismes de photoréponse selon qu'ils sont principalement liés à la photoexcitation de porteurs, à une élévation de température ou à une combinaison des deux.

Dans ce chapitre, nous allons développer un modèle qui rend compte uniquement des effets thermiques résultant d'une illumination locale. Ce modèle intégrera les différentes propriétés thermoélectriques et permettra de faire ressortir les comportements attendus. Ensuite, nous allons considérer le cas particulier d'un film suspendu de nanotubes de carbone.

3.1 Bilan énergétique pour un système thermoélectrique sous illumination

Considérons un système isotrope en l'absence de champ magnétique et supposons qu'une source extérieure (lumineuse) y génère une densité de puissance décrite par la fonction G . En traitant le système comme un ensemble d'éléments qui est approximativement à l'équilibre thermodynamique, l'équation locale suivante peut être dérivée à partir du principe de conservation d'énergie :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_u = \vec{J}_E \cdot \vec{E} + G, \quad (3-1)$$

où u représente l'énergie interne par unité de volume du système, \vec{J}_u le flux d'énergie interne, \vec{J}_E la densité de courant électrique et \vec{E} le champ électrique. Le terme $\vec{J}_E \cdot \vec{E}$ représente donc la densité de puissance dissipée par effet Joule.

Dans un système caractérisé par des porteurs de charge \tilde{q} , correspondant à un flux de charge \vec{J}_E/\tilde{q} , le flux d'énergie \vec{J}_u se décompose en deux parties :[112]

$$\vec{J}_u = \vec{J}_Q + \frac{\mu}{\tilde{q}} \vec{J}_E, \quad (3-2)$$

où \vec{J}_Q est le flux de chaleur et $\frac{\mu}{\tilde{q}} \vec{J}_E$ est le flux d'énergie porté par les charges en équilibre et ayant un potentiel chimique μ . En insérant l'équation (3-2) dans (3-1), on obtient

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_Q - \frac{\nabla \mu}{\tilde{q}} \cdot \vec{J}_E - \frac{\mu}{\tilde{q}} \nabla \cdot \vec{J}_E + \vec{J}_E \cdot \vec{E} + G. \quad (3-3)$$

De plus, la relation :

$$\vec{E} = -\nabla V, \quad (3-4)$$

permet de récrire l'équation (3-3) de la façon suivante

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_Q - \frac{1}{\tilde{q}} (\nabla \mu + \tilde{q} \nabla V) \cdot \vec{J}_E - \frac{\mu}{\tilde{q}} \nabla \cdot \vec{J}_E + G. \quad (3-5)$$

Notons que l'expression $(\nabla \mu + \tilde{q} \nabla V)$ correspond au gradient du potentiel électro-chimique $\bar{\mu}$. Un champ électro-chimique $\vec{\varepsilon} = -\frac{\nabla \bar{\mu}}{\tilde{q}}$ peut être défini à partir de ce potentiel, de sorte que l'expression (3-5) devient

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_Q + \vec{\varepsilon} \cdot \vec{J}_E - \frac{\mu}{\tilde{q}} \nabla \cdot \vec{J}_E + G. \quad (3-6)$$

Le flux \vec{J}_Q et le champ $\vec{\varepsilon}$ peuvent être réécrits à partir des équations de transport linéarisés :[113]

$$\vec{J}_Q = \Pi \vec{J}_E - \kappa \nabla T, \quad (3-7)$$

$$\vec{\varepsilon} = \frac{\vec{J}_E}{\sigma} + S \nabla T, \quad (3-8)$$

où Π est le coefficient Peltier, κ , la conductivité thermique, σ , la conductivité électrique, S , le coefficient Seebeck et T , la température.

Substituant (3-7) et (3-8) dans (3-6), on trouve,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \Pi \cdot \vec{J}_E - \Pi \nabla \cdot \vec{J}_E + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{\vec{J}_E^2}{\sigma} + S \vec{J}_E \cdot \nabla T - \frac{\mu}{\tilde{q}} \nabla \cdot \vec{J}_E + G. \quad (3-9)$$

De plus, en insérant le coefficient Peltier,

$$\Pi = ST, \quad (3-10)$$

dans l'équation (3-9), il découle

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla S \cdot \vec{J}_E T - \nabla \cdot \vec{J}_E \left(\Pi + \frac{\mu}{\tilde{q}} \right) + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{\vec{J}_E^2}{\sigma} + G. \quad (3-11)$$

En supposant que le coefficient Seebeck soit une fonction de la température et de la position \vec{r} , c'est-à-dire que $S = S(\vec{r}, T)$, on trouve alors

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial S}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{J}_E T - \frac{\partial S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{J}_E T + \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \frac{\vec{J}_E^2}{\sigma} - \nabla \cdot \vec{J}_E \left(\Pi + \frac{\mu}{\tilde{q}} \right) + G. \quad (3-12)$$

L'équation (3-12) fait ressortir la variété d'effets qui peuvent intervenir dans le bilan énergétique d'un matériau thermoélectrique. Les deux premiers termes, qui représentent des gains ou des pertes d'énergie selon le signe du courant, peuvent être respectivement attribués aux effets Peltier et Thompson. Le troisième terme décrit l'écoulement irréversible de chaleur prédit par la loi de Fourier. Le quatrième terme représente le taux d'énergie dissipée par unité de volume du matériau par effet Joule. Le cinquième terme décrit la variation d'énergie associée à une modification dans la densité locale de charges. Finalement, le sixième terme correspond à l'apport d'énergie apportée par le faisceau lumineux.

3.2 Application à un film de nanotubes de carbone

3.2.1 Modélisation du profil de température

L'équation précédente décrivant le bilan d'énergie d'un matériau thermoélectrique isotrope a été appliquée à notre cas d'étude, soit un film de nanotubes de carbone connecté à deux électrodes massives. Afin de simplifier la résolution, le film a été traité comme un système unidimensionnel, c'est-à-dire qu'on a supposé que ses propriétés étaient uniformes sur sa largeur, soit selon la direction parallèle aux bords des électrodes. Cette condition est justifiée pour des films de largeur constante et illuminés uniformément sur toute leur largeur. De plus, les électrodes seront considérées comme des réservoirs thermiques à une température T_0 .

L'équation (3-12) a permis notamment de déterminer le profil de température résultant de l'illumination locale du film à la position x_0 , et de comprendre les conditions pour initier une photoréponse, et plus particulièrement, un photovoltage (PV). Dans le développement, une illumination de faible intensité a été admise afin de limiter l'amplitude des variations de températures.

Nous avons considéré un film de nanotubes de longueur L suspendu entre deux électrodes et placé dans une enceinte sous vide. Ces conditions simplifient la modélisation du système puisqu'elles isolent le film de son environnement. Le vide empêche les échanges d'énergie par convection et l'absence de substrat limite le mécanisme de conduction thermique à une diffusion le long du film. Les échanges de chaleur par radiation sont également négligés. La validité de cette hypothèse dépend de l'épaisseur du film et des écarts de température entre le film et son environnement. Au chapitre 9, nous évaluerons l'importance de l'erreur liée à cette hypothèse.

Pour un système dans un état stationnaire et en l'absence d'une excitation alternative, nous pouvons supposer que les quantités $\frac{\partial u}{\partial t}$ et $\nabla \cdot \vec{J}_E$ s'annulent. On s'aperçoit également que les termes liés aux effets Peltier, Thomson et Joules sont tous liés à la densité de courant \vec{J}_E et s'annulent donc dans une expérience de photovoltage, puisque celle-ci s'effectue dans des

conditions de circuit ouvert. Le bilan énergétique se résume alors à l'équation de Fourier suivante :

$$0 = \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) + G. \quad (3-13)$$

Avec les conditions aux frontières :

$$T(x = 0) = T_0, \quad (3-14a)$$

$$T(x = L) = T_0. \quad (3-14b)$$

En supposant que le faisceau lumineux ait la forme d'une ligne très étroite, il est possible de modéliser sa contribution au bilan énergétique, $G(x)$, par une distribution de Dirac. Pour un faisceau situé à une position x_0 , qui dissipe une puissance q (en Watt – ne pas confondre avec la charge) de façon uniforme dans le volume infinitésimal $A dx$ d'un film de section A , l'équation (3-13) prend la forme :

$$0 = \frac{d}{dx} \left(\kappa \frac{dT}{dx} \right) + \frac{q}{A} \delta(x - x_0). \quad (3-15)$$

Il a été montré que la diffusion de chaleur dans les films de nanotubes est principalement assurée par des phonons, et non par des électrons.[60,114] Ainsi, bien que le dopage du film ne soit pas uniforme, nous avons supposé que sa conductivité thermique pouvait être modélisée par une constante. Encore une fois, cette hypothèse devient moins justifiée lorsque le profil de température comporte des différences importantes en température, puisque la conductivité thermique dépend elle-même de la température du film.

Suivant cette hypothèse ($\kappa = \text{constante}$), l'équation (3-15) peut alors se réécrire sous la forme :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{q}{A\kappa} \delta(x - x_0). \quad (3-16)$$

L'intégration de l'équation (3-16) donne :

$$\frac{dT}{dx}|_x = \frac{dT}{dx}|_{x=0} - \frac{q}{A\kappa}H(x - x_0), \quad (3-17)$$

où $H(x)$ est la fonction échelon. Suite à l'intégration de l'équation (3-17), on trouve que

$$T(x) = T|_{x=0} + x \frac{dT}{dx}|_{x=0} - \frac{q}{A\kappa}(x - x_0)H(x - x_0). \quad (3-18)$$

Les deux inconnus de l'équation (3-18) ont été déterminés à partir des conditions aux frontières (3-14a) et (3-14b), ce qui donne :

$$T(x) = T_0 + \frac{q}{A\kappa} \frac{(L - x_0)x}{L} - \frac{q}{A\kappa}(x - x_0)H(x - x_0). \quad (3-19)$$

L'équation (3-19) décrit un profil de température triangulaire dont le maximum coïncide avec la position x_0 de l'illumination. La valeur de ce maximum de température est donnée par la fonction parabolique de x_0 suivante :

$$T(x_0) = T_0 + \frac{q}{A\kappa} \frac{(L - x_0)x_0}{L}. \quad (3-20)$$

La figure 3-1 montre un exemple du profil de température attendu.⁸ La ligne en pointillés représente le maximum de température qui peut être atteint lorsque l'illumination est à cette position.

⁸ Dans cette thèse, des profils de température non triangulaires seront également considérés aux chapitres 6 et 9 afin d'étudier la photoréponse de films où les mécanismes de convection et de radiation ne sont plus négligés.

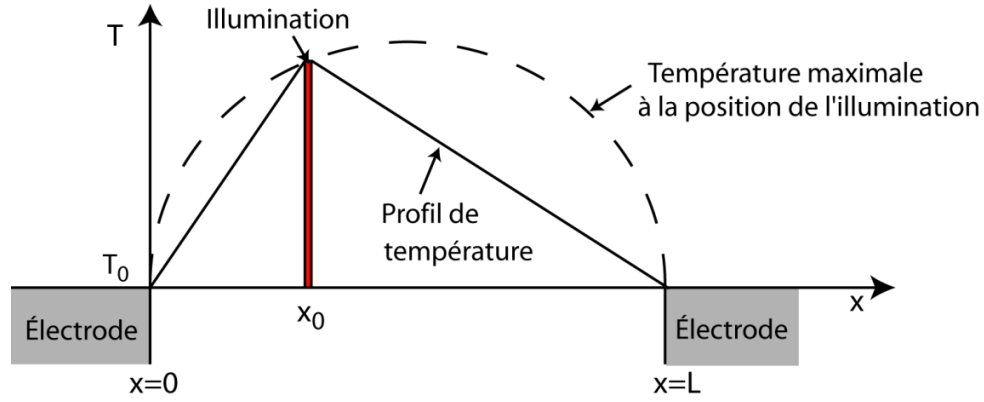


Figure 3-1 : Représentation schématique du profil de température obtenu pour une illumination localisée à la position x_0 , sous l'hypothèse que la conductivité thermique est indépendante de la température.

Les gradients de température sont donc constants de chaque côté de l'illumination (à la position x_0) et leur valeur est donnée par les expressions :

$$\frac{dT_{gauche}(x_0)}{dx} = \frac{q(L - x_0)}{A\kappa L} \quad (3-21a) \quad \text{et} \quad \frac{dT_{droite}(x_0)}{dx} = \frac{-qx_0}{A\kappa L}. \quad (3-21b)$$

Le facteur $\frac{q}{A\kappa}$ peut être évalué en utilisant la méthode bolométrique présentée par Itkis *et al.*[60]

La technique consiste à mesurer la variation de la résistance électrique pour une illumination placée au centre du film afin d'en déduire l'élévation de température moyenne causée par l'illumination.⁹ Or, cette valeur correspond à la moitié de la valeur maximale, étant donné que le profil de température est triangulaire. Ainsi, on obtient la relation suivante

$$\text{Élévation maximale} = T\left(\frac{L}{2}\right) - T_0 = 2 \times \text{Élévation moyenne} = \frac{q}{A\kappa} \frac{L}{4}. \quad (3-22)$$

⁹ Précisons que cette méthode nécessite la présence d'un courant électrique non-nul. Dans ces conditions, le flux de chaleur est donné par l'expression : $J_Q = ST\sigma E - \kappa(ZT + 1)\nabla T$. Cette expression se simplifie toutefois pour les films de nanotubes considérés dans cette thèse, où $ZT \ll 1$ et où le premier terme ($ST\sigma E$) est près de 1000 fois inférieur au second (dans le cas où la résistance électrique est mesurée en appliquant une différence de potentiel de 100 μV et où l'élévation de température est de quelques K au centre du film). On retrouve donc $J_Q \approx -\kappa \nabla T$.

3.2.2 Modélisation du photovoltage résultant

Après avoir déterminé le profil de température généré par l'illumination locale du film à la position x_0 , il est possible de calculer la contribution des mécanismes thermoélectriques au photovoltage ΔV à l'aide de l'intégrale suivante :

$$\Delta V(x_0) = V(x = 0, x_0) - V(x = L, x_0) = \int_0^L \frac{1}{\tilde{q}} \frac{d\bar{\mu}}{dx} dx = \int_0^L S_{eff}(x) \frac{dT(x, x_0)}{dx} dx, \quad (3-23)$$

où S_{eff} est le coefficient Seebeck effectif d'un matériau caractérisé par deux bandes électroniques. Le coefficient Seebeck effectif, qui dépend des conductivités électriques σ_n et σ_p associées respectivement aux électrons et aux trous, est donné par l'expression suivante : [115]

$$S_{eff} = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (3-24)$$

La dépendance du PV par rapport à la position x_0 de l'illumination devient manifeste en réécrivant le PV de la forme suivante :

$$\Delta V(x_0) = \int_0^{x_0} S_{eff}(x) \frac{dT_{gauche}(x_0)}{dx} dx + \int_{x_0}^L S_{eff}(x) \frac{dT_{droite}(x_0)}{dx} dx, \quad (3-25)$$

où $\frac{dT_{gauche}(x_0)}{dx}$ et $\frac{dT_{droite}(x_0)}{dx}$ sont des constantes qui correspondent aux flux de chaleur et dont les valeurs ont été données en (3-21a) et (3-21b).

Après avoir substitué les flux de chaleur par leur expression et changé les bornes d'intégration, l'équation (3-25) devient:

$$\Delta V(x_0) = \frac{q}{Ak} \int_0^{x_0} S_{eff}(x) dx - \frac{qx_0}{AkL} \int_0^L S_{eff}(x) dx, \quad (3-26)$$

ou encore

$$\frac{Ak}{q} \Delta V(x_0) + \frac{x_0}{L} \int_0^L S_{eff}(x) dx = \int_0^{x_0} S_{eff}(x) dx. \quad (3-27)$$

On constate que l'intégrale $\int_0^L S_{eff}(x)dx$ est indépendante de la position de l'illumination, étant donné que la dépendance du coefficient Seebeck en température a été négligée. En dérivant l'équation (3-27) par rapport à la position x_0 de l'illumination, on trouve alors :

$$\frac{A\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \frac{1}{L} \int_0^L S_{eff}(x)dx = S_{eff}(x_0), \quad (3-28)$$

ou encore

$$S_{eff}(x_0) = \frac{A\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \bar{S}, \quad (3-29)$$

où \bar{S} est une constante, qui correspond à la moyenne du coefficient Seebeck sur l'ensemble du film.

Ce dernier résultat constitue une pierre angulaire de ce travail puisqu'il explicite une relation simple reliant le PV d'un film suspendu à ses propriétés thermoélectriques locales. D'une part, cette relation peut servir à la caractérisation du film : en variant la position x_0 , ce qui implique de balayer le faisceau lumineux sur l'ensemble du film, il devient possible de déduire du photovoltage le profil de coefficient Seebeck à une constante près. D'autre part, cette relation permet également de prédire le PV résultant d'un profil de coefficient Seebeck arbitraire par la relation (3-26) (qu'on peut aussi récrire) :

$$\Delta V(x_0) = \frac{4x_0}{L} \left[\frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} S_{eff}(x)dx - \bar{S} \right] (T_{\max} - T_0). \quad (3-30)$$

Il est important de réaliser que l'équation (3-29), qui relie le coefficient Seebeck local à la dérivée du PV, n'est applicable que pour des profils triangulaires de température et des faibles variations de température. Ainsi, les hypothèses qui ont été admises grâce auxquelles nous avons obtenu un tel profil (par exemple, l'absence de convection, de radiation, l'uniformité de la conductivité thermique et le coefficient Seebeck qui est indépendant de la température) sont des conditions nécessaires sans lesquels un lien aussi direct est impossible.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

4.1 Introduction

Les propriétés exceptionnelles des nanotubes, dont certaines ont été évoquées aux chapitres précédents, font miroiter une variété d'applications. Leur intérêt demeure cependant conditionnel au développement de techniques pour les traiter et les assembler adéquatement. En effet, l'intégration des nanotubes en électronique soulève encore de multiples défis. Ce travail s'est intéressé aux propriétés de nanotubes qui étaient assemblés sous forme de films isotropes et homogènes grâce à un procédé de filtration. Dans cette section, les différentes étapes pour fabriquer ces films de nanotubes de carbone seront décrites.

4.2 Sources des nanotubes

Les nanotubes de carbone monoparois utilisés pour l'essentiel de cette thèse proviennent de l'équipe du professeur Simard (*Steacie Institute, Conseil National de Recherches Canada*) et ont été synthétisés par une méthode d'ablation laser. Ce procédé produit des nanotubes caractérisés par une bonne pureté (~80% de nanotubes et moins de 6% de particules métalliques), des longueurs atteignant plusieurs microns et des diamètres variant approximativement entre 1,1 et 1,5 nm.[116]

Des nanotubes de carbone doubles-paroi ont également été étudiés et les résultats seront présentés au chapitre 8. Ces nanotubes ont été produits par une technique de déposition en phase vapeur assistée par catalyseur ($\text{Mg}_{0,99}\text{Co}_{0,0075}\text{Mo}_{0,0025}\text{O}$).[117] Ce procédé conduit à un mélange de nanotubes de carbone dans les proportions suivantes : nanotubes monoparois (18%), nanotubes doubles-parois (77%) et nanotubes triples-parois (5%). Pour les nanotubes doubles-parois, les parois internes ont des diamètres variant de 0,53 nm à 1,23 nm, alors que les diamètres des parois externes varient de 2,53 nm à 3,23 nm.

4.3 Purification des nanotubes

Les nanotubes de carbone ont d'abord été soumis à de l'acide nitrique concentré (70%) sous reflux pendant 4 heures afin d'éliminer les impuretés métalliques et le carbone amorphe.[26,118] Une purification moins agressive (concentration inférieure d'acide nitrique) permet d'atteindre des puretés comparables, mais le traitement perd alors en reproductibilité.[26] Le reflux à l'acide nitrique contribue par ailleurs à une exfoliation partielle des nanotubes [119] et facilite la dispersion des nanotubes par l'ajout de groupements fonctionnels carboxyliques greffés aux extrémités des nanotubes et sur leurs défauts.[120] Néanmoins, ce type de purification peut entraîner la destruction de certains nanotubes de petits diamètres.[118,120,121] Dans ce travail, des rendements d'environ 50% (ratio entre les masses finale et initiale) ont été constatés lors des purifications de nanotubes monoparois. Ce rendement de 50% est supérieur à la concentration initiale d'impuretés présentes dans l'échantillon (environ 20%), ce qui laisse supposer que notre traitement de purification a effectivement causé la destruction d'une fraction des nanotubes. Un effet additionnel du traitement à l'acide nitrique est d'intercaler des espèces NO_3^- entre les parois des nanotubes assemblés en fagots.[119] Ces espèces apportent des charges positives délocalisées dans les orbitales π des nanotubes. Des calculs s'appuyant sur des mesures optiques ont montré des transferts de charge de l'ordre de 0,005 électron par atome.[122]

Les nanotubes ont ensuite été récupérés par filtration (filtre en téflon) et lavés à reflux dans de l'eau pendant une heure, avant d'être séchés à l'air. Les nanotubes forment alors un épais papier noir.

4.4 Mise en solution et dispersion

Les nanotubes ont été dispersés dans une solution aqueuse en recourant à un surfactant. Pour cette étude, le sodium cholate, un sel biliaire, a été retenu en raison de son excellente capacité à solubiliser les nanotubes.[123,124] Le surfactant isole les nanotubes en formant des micelles stables autour de ceux-ci qui s'opposent aux forces de Van der Waals et favorisent leur dispersion. Toutefois, afin d'aider à la séparation des nanotubes qui sont généralement assemblés en fagots, un apport d'énergie est nécessaire. Cette individualisation peut être initiée, par exemple, au moyen d'un traitement aux ultrasons.

Plus précisément, des nanotubes purifiés ont été ajoutés à une solution de 1% de sodium cholate, dans une proportion inférieure à 1 mg de nanotubes par 10 mL de solution. Un bain à ultrasons (VWR, modèle 75D) a d'abord été utilisé (durée de 30 à 60 minutes) pour défaire les nanotubes et obtenir une solution opaque. Ensuite, des ultrasons de plus hautes intensités (*Branson*, Sonifier 450) ont permis d'exfolier des nanotubes individuels à partir de fagots. Toutefois, comme ces ultrasons contribuent également à sectionner les nanotubes de carbone, ce traitement a été d'une durée limitée (5 à 10 minutes), ce qui correspond à un compromis pour maximiser la longueur des nanotubes et leur degré d'individualisation.

Cette solution a ensuite été centrifugée à 5000 g pendant 1 heure et le surnageant, prélevé. Les paramètres de la centrifugation (temps et accélération) ont été choisis afin de faire précipiter les gros fagots de nanotubes et les autres impuretés mal solubilisées, sans toutefois conduire à une perte trop importante de matériel. D'après les travaux de C. M. Aguirre réalisés sur la même source de nanotubes, cette procédure permet d'obtenir une dispersion de nanotubes individuels et de petits fagots de nanotubes (~5 nm de diamètre) avec des longueurs moyennes d'environ 2 μm . [26]

4.5 Assemblage de films par filtration sous vide

Les nanotubes ont été assemblés sous forme de films en filtrant les solutions selon une procédure proposée initialement par le groupe de Rinzler *et al.* [125] Cette méthode d'assemblage est avantageuse pour de multiples raisons : i) l'épaisseur des films dépend simplement du volume de la solution filtrée et de sa concentration en nanotubes; ii) la méthode est robuste et reproductible; iii) les films sont caractérisés par une très bonne uniformité. [126]¹⁰ Cette dernière caractéristique dépend de la qualité des filtres utilisés, mais est également propre au procédé de filtration. En effet, l'épaisseur du film s'autorégule puisque la solution s'écoule moins (plus) rapidement dans les régions plus (moins) denses.

¹⁰ L'uniformité de ces films a été mise en évidence dans une étude qui s'est intéressée entre autre à leur absorption optique. Des fluctuations inférieures à 2% ont été observées dans l'absorption optique locale pour un film de 40 nm d'épaisseur. [126]

La filtration a été effectuée à l'aide du montage présenté à la figure 4-1. Des filtres (*MF Millipore*) faits d'un mélange d'acétate de cellulose et de nitrate de cellulose, avec des pores de $0,22\ \mu\text{m}$, ont été utilisés. Les filtrations se sont déroulées selon la procédure suivante : un bécher d'eau (plus de 50 mL) a été versé sur le filtre afin d'en ouvrir les pores et établir une circulation. Avant que toute l'eau soit évacuée, le volume désiré de la solution de nanotubes (dilué au besoin dans de l'eau pour constituer un volume supérieur à 50 mL) a été ajouté. Finalement, le filtre a été lavé en versant un bécher d'eau additionnel. Le filtre a ensuite été prélevé et séché à l'air pendant une nuit.

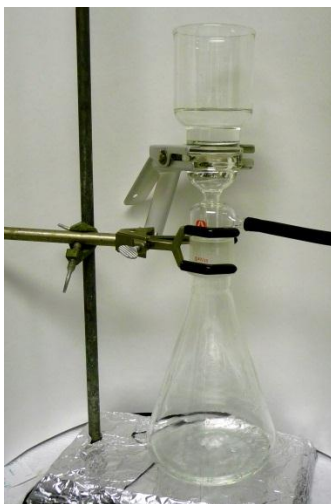


Figure 4-1 : Illustration du montage expérimental permettant la filtration d'une solution de nanotubes.

4.6 Dépôt des films

La nature des filtres (fait d'un mélange de nitrate de cellulose et d'acétate de cellulose) facilite le dépôt des films sur une variété de substrats. En effet, après le transfert, ces filtres peuvent se dissoudre dans un bain d'acétone, ce qui n'est pas le cas, par exemple, des filtres d'alumine ou de téflon. La méthodologie pour le transfert est détaillée dans les sections suivantes.

4.6.1 Films sur substrat

La procédure pour le dépôt d'un film de nanotubes sur substrat est inspirée de la méthode décrite dans la thèse de C. M. Aguirre.[26] Le substrat est nettoyé dans l'acétone et l'isopropanol. Un morceau du filtre est découpé selon la forme désirée. Ce morceau est ensuite immergé dans du dichlorobenzène pendant une quinzaine de secondes et déposé sur une surface plane, en prenant soin d'orienter la face présentant les nanotubes vers le haut. Le substrat est approché du filtre et y est doucement déposé. L'échantillon peut alors être soulevé sans causer le déplacement du filtre grâce aux forces de capillarité. À cette étape, il est important que le filtre soit parfaitement lisse contre le substrat. La présence de bulles d'air peut compromettre le dépôt en favorisant le décollement du film. L'échantillon est ensuite lentement introduit à l'intérieur d'un bain d'acétone. La durée de trempage dans le bain dépend de l'épaisseur du film à déposer, mais est d'approximativement 25 minutes. Notons que les films plus épais (plus de 100 nm) ont tendance à décoller, ce qui justifie une sortie plus rapide. Pour les films minces, une attente de 30 minutes est préférable afin de réduire les traces d'acétate de cellulose présentes sur le film. L'échantillon est ensuite immergé dans un nouveau b  cher d'acétone (propre) pendant une minute, puis dans un second b  cher d'isopropanol avant d'être séché sous un flot d'azote sec.

4.6.2 Films suspendus

La méthode précédente a été adaptée pour permettre la réalisation de films suspendus sur des longueurs allant jusqu'à 6 mm. La fabrication de tels films demeure cependant hasardeuse : les régions suspendues favorisent le décollement du film lorsque l'échantillon est plongé dans le bain d'acétone. De plus, si le solvant n'est pas rapidement évacué à sa sortie, il peut, en séchant, déformer, voire déchirer la portion suspendue du film. Ce deuxième danger est d'autant plus important que le film suspendu est mince. Cette raison a justifié l'élaboration de deux protocoles distincts suivant l'épaisseur des films.

Pour les films épais (plus de 200 nm), le protocole est similaire à celui présenté pour des films sur substrat, mais présente quelques modifications liées au bain d'acétone. L'entrée de l'échantillon y est réalisée à la verticale afin d'éviter les poches d'air trapp  es en-dessous du film suspendu, qui d  chireront éventuellement le film. Les mouvements d'acétone à l'intérieur du bain

doivent être réduits au minimum afin d'éviter le décollement du film. Après environ 20 minutes, de l'isopropanol est progressivement ajouté dans le bain. Cette étape permet de diluer l'acétate de cellulose dissoute dans le bain, tout en ajoutant un solvant qui facilite le séchage. Cette dilution peut être interrompue si un décollement est observé à une extrémité du film. La sortie est délicate et s'effectue également à la verticale de façon à favoriser l'écoulement du solvant et éviter sa rétention au niveau des régions suspendues. Le film est finalement séché à l'air ambiant dans une position verticale.

Le problème lié au séchage des films minces a été surmonté en recourant à un sécheur supercritique *Tousimis*, au dioxyde de carbone. Ce type d'instrument est utilisé dans la réalisation de systèmes micro-électro-mécaniques qui comportent des structures délicates. Brièvement, le séchage supercritique permet une transition d'un état liquide à un état gazeux, sans passer par un état comportant simultanément des phases liquide et gazeuse de densités très différentes. Pour y arriver, la frontière liquide-gaz du diagramme de phase est contournée en passant par une phase supercritique située au-delà du point critique. Le dioxyde de carbone est une substance fréquemment utilisée pour cette procédure, car son point super critique correspond à une température de 304,13 K et une pression de 7,375 MPa, faciles à réaliser en laboratoire.[127]

L'usage du sécheur supercritique a été restreint aux films minces, car la procédure n'est pas exempte de difficultés. En effet, le transfert de l'échantillon à l'intérieur de l'enceinte du sécheur représente une série d'opérations délicates : substitution de l'acétone du bain par de l'isopropanol, transport du bain jusqu'au sécheur et transfert de l'échantillon dans la chambre du sécheur (préalablement remplie d'isopropanol) sans sortir le film du solvant. Toutes ces manipulations induisent des mouvements de solvant qui peuvent provoquer le décollement du film. De même, le film peut se défaire lorsque l'isopropanol de la chambre est substitué par du dioxyde de carbone liquide, lors de la procédure automatique initiée par le sécheur. Ces problèmes ont été contrés en fixant les extrémités du film à l'aide de pinces métalliques (pour le transfert) ou de petits morceaux de verre déposés sur le film (lors du séchage).

Cette procédure a permis notamment de suspendre des films de nanotubes (de 140 nm d'épaisseur) au-dessus de tranchée allant jusqu'à 3,9 mm (voir figure 4-2a et 4-2c), et avec une

largeur aussi faible qu'environ 1,1 mm (figure 4-2c). Ces films sont remarquables de par leur planarité, ce qui contrastait avec le profil généralement bombé des films épais et suspendus sans séchage supercritique.

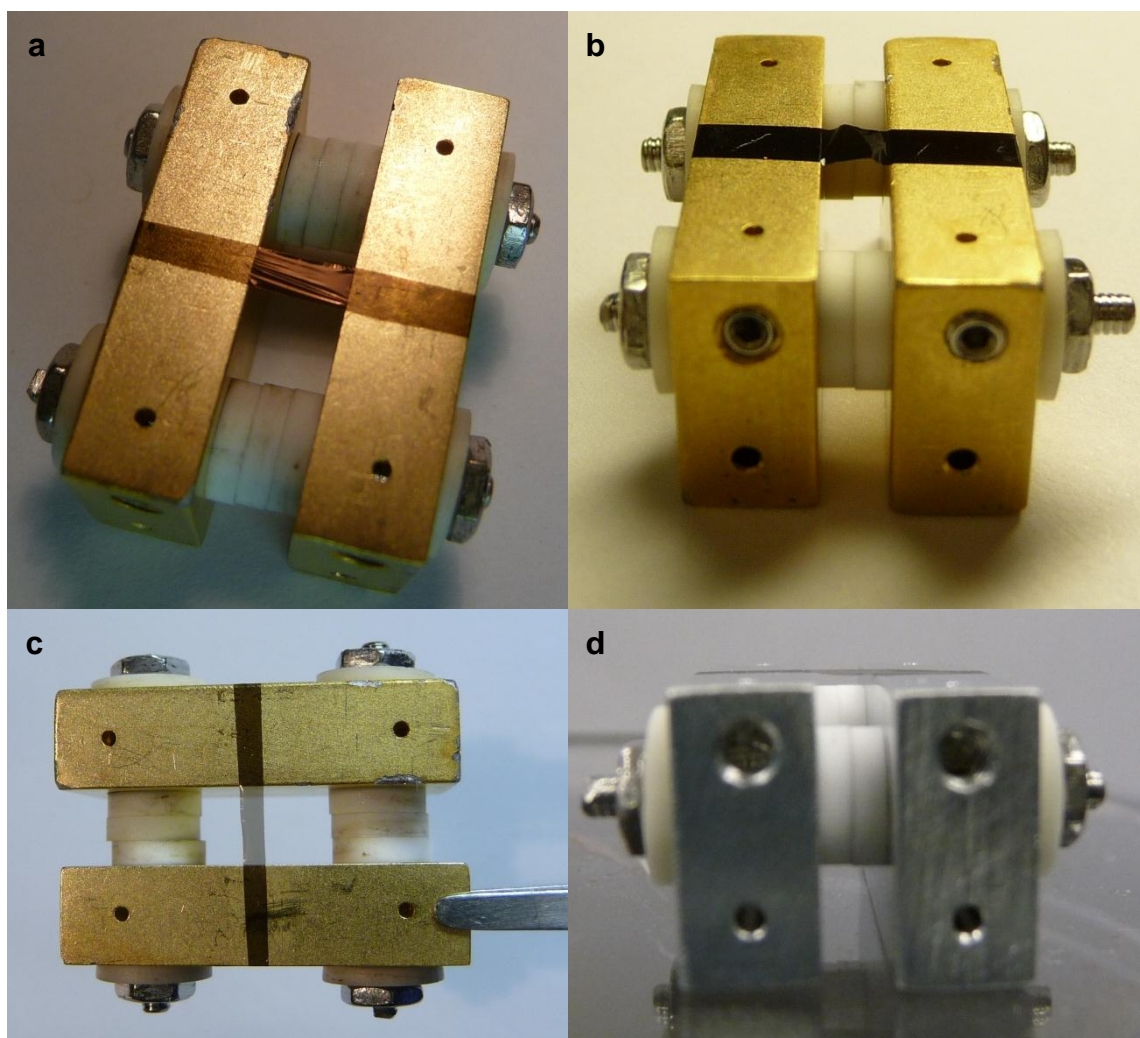


Figure 4-2 : Photographies de films suspendus selon les deux procédures décrites dans le texte. En (a), le film mince (140 nm d'épaisseur) a été suspendu en recourant au séchage supercritique. La région suspendue est caractérisée par une certaine tension, qui assure un profil plat. En comparaison, le film en (b) (450 nm d'épaisseur), réalisé sans séchage critique, présente un profil bombé. Les films en (c) et (d) montrent que la technique de séchage critique permet d'obtenir un film étroit (environ 1,1 mm de largeur) et très plat, respectivement. L'espacement entre les électrodes est d'environ 3,9 mm pour les échantillons a et c, et de 2,6 mm pour ceux de (b) et (d).

4.7 Conception des différents supports pour les films suspendus

4.7.1 Montage avec un substrat de silicium

Certains films ont été suspendus au-dessus de tranchées gravées dans des gaufres de silicium oxydées. La figure 4-3 présente un exemple d'un tel d'échantillon, où une large bande d'un film suspendu de 275 nm d'épaisseur enjambe plusieurs tranchées de largeurs variées (5 mm, 2 mm, 1 mm etc..). La réalisation de ces substrats a nécessité une série d'étapes de micro-fabrication. Brièvement, des gaufres de silicium oxydé ont été amincies jusqu'à une épaisseur d'environ 300 μm en les plongeant dans l'acide fluorhydrique. Un masque de chrome a ensuite été déposé sur ces gaufres amincies, l'emplacement des tranchées ayant été défini par lithographie optique. Les régions dépourvues de chrome ont été gravées de part en part (pour former des tranchées) à l'aide d'un procédé de gravure profonde Bosch, basé sur les gaz SF_6 et C_4F_8 . Après avoir nettoyé l'échantillon, nous y avons fait croître un oxyde par un traitement d'oxydation humide. Finalement, un masque rigide a été utilisé pour définir des électrodes, à travers lequel différents métaux (palladium, titane et aluminium) ont été déposés en phase vapeur.

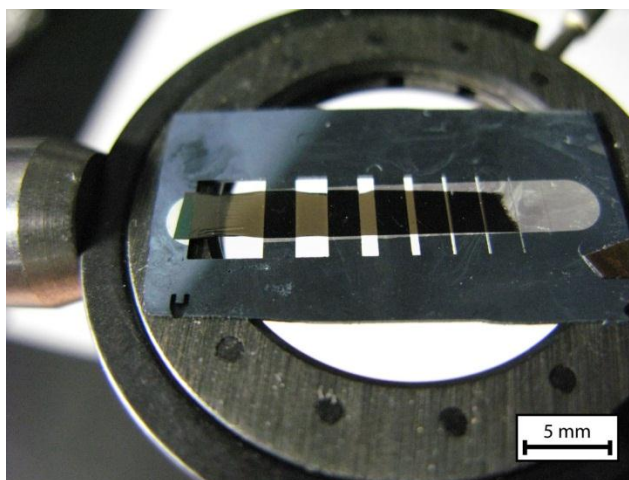


Figure 4-3 : Photographie d'un film de nanotubes de carbone suspendu sur des tranchées gravées dans une gaufre de silicium oxydé. Le film repose sur des électrodes métalliques (en aluminium pour cet échantillon), qui avaient été préalablement évaporées sur l'oxyde de silicium.

4.7.2 Montage avec électrodes massives

Un montage alternatif, présenté à la figure 4-2, a été élaboré afin de pouvoir mesurer le coefficient Seebeck moyen du film suspendu. Ce montage est essentiellement fait de deux blocs polis d'aluminium plaqués avec une mince couche d'or. Les blocs sont fixés l'un à l'autre par des tiges filetées. Des céramiques isolent électriquement les deux électrodes et définissent un espace de 2,6 mm (de 3,9 mm) lorsque deux (ou trois) céramiques sont insérées. De plus, sur la face supérieure de chaque électrode sont aménagées deux cavités à l'intérieur desquelles un fil (ou un thermocouple) peut être fixé au moyen d'une visse latérale. Un conduit supplémentaire a été aménagé dans la longueur des électrodes afin de permettre l'insertion d'un mince fil de tungstène à l'intérieur d'un cylindre creux de céramique. Ce fil permet le chauffage de l'électrode par effet Joule. Le cylindre en céramique et le fil de tungstène peuvent être observés sur les photographies des figures 4-5a et 4-5b.

4.8 Procédés pour les films sur substrat

Des techniques standards de micro-fabrication ont été employées pour l'élaboration des échantillons de films de nanotubes déposés sur substrat. Les électrodes de palladium (chapitre 5) ainsi que les électrodes des films semi-conducteurs (chapitre 8), ont été définies par lithographie optique en utilisant une résine *Shipley 1813*. Par contre, un masque rigide a été utilisé pour délimiter les électrodes de bismuth et d'antimoine (chapitre 5), ainsi que celles ayant servi pour les expériences d'électrochimie (chapitre 8).

Le palladium, le titane et le chrome ont été déposés à l'intérieur d'un évaporateur (BOC Edwards FL 400) en chauffant les creusets contenant les métaux avec un faisceau d'électrons. L'aluminium a été déposé dans la même enceinte par effet Joule. Finalement, le bismuth et l'antimoine ont été déposés à l'intérieur d'une chambre d'épitaxie moléculaire à l'aide de cellules d'effusion. Pour les différents matériaux déposés, l'épaisseur des couches a été estimée à l'aide d'une balance au quartz placée près de l'échantillon.

En général, les dimensions des films (longueur et largeur) pour ce travail ont simplement été définies par la forme du filtre découpé au ciseau avant le transfert. Un film de forme trapézoïdale

(chapitre 5) a ainsi été fabriqué. Toutefois, cette technique n'était pas adaptée aux films semi-conducteurs (chapitre 8) en raison de leurs faibles dimensions. Pour ces cas, nous avons d'abord défini la position et la forme exactes de ces films par lithographie optique (résine *Shipley 1813*) et avons ensuite recouru à un plasma d'oxygène (30 secondes à 100W) pour éliminer les nanotubes dans les régions qui n'étaient pas couvertes d'une couche de résine protectrice.

4.9 Détermination de l'épaisseur des films

Afin de mesurer l'épaisseur des films suspendus, des morceaux de film issus des mêmes filtres ont été déposés sur une gaufre de silicium oxydé. Des régions où l'extrémité du film apparaissait nette et bien définie ont été identifiées optiquement et imagées par microscopie à force atomique.¹¹ Tel qu'illustré à la figure 4-4, le profil de la marche, moyenné sur une largeur de plusieurs microns, a fourni un estimé de l'épaisseur des films.

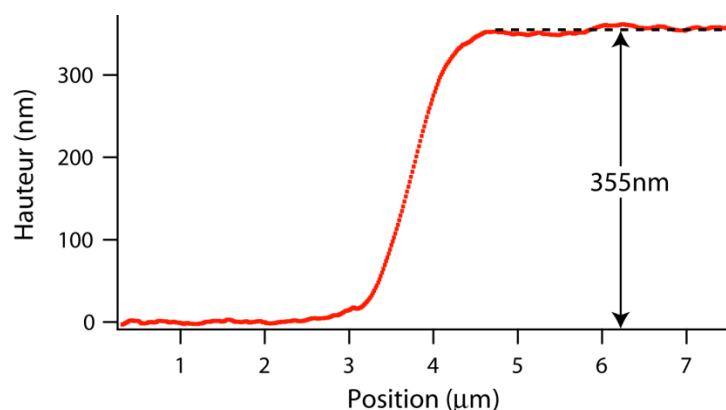


Figure 4-4 : Profil de la marche à la frontière d'un film de nanotubes mesuré par microscopie à force atomique.

¹¹ L'identification d'une frontière nette vise à minimiser de possibles effets de bord, qui pourraient fausser la mesure.

4.10 Traitement par oxydation sélective pour les films de nanotubes doubles-parois

Les films de nanotubes doubles-parois ont été soumis à un traitement supplémentaire d'oxydation sélective afin d'éliminer le carbone amorphe et l'essentiel des nanotubes monoparois. Rappelons que la source de nanotubes doubles-parois utilisée contenait approximativement 18% de nanotubes monoparois. Or, comme l'énergie d'activation nécessaire à l'oxydation des nanotubes dépend du diamètre de ces derniers, il est possible de concentrer l'espèce moins réactive (les nanotubes doubles-parois) dans un échantillon en jouant sur les conditions de la réaction.

Un film de doubles-parois a été déposé sur un échantillon de quartz selon la procédure décrite à la section 4.6.1. Ce film a ensuite été chauffé à 525°C et exposé pendant 10 minutes à un flot (25 sccm) de dioxyde de carbone contenant 10 % de dioxygène. D'après les travaux de Gagnon (communication privée), ce traitement réduit la fraction de nanotubes monoparois à environ 2,4%. Notons que les nanotubes triples-parois (qui forment initialement 5% de l'échantillon) ne sont pas affectés par le traitement.

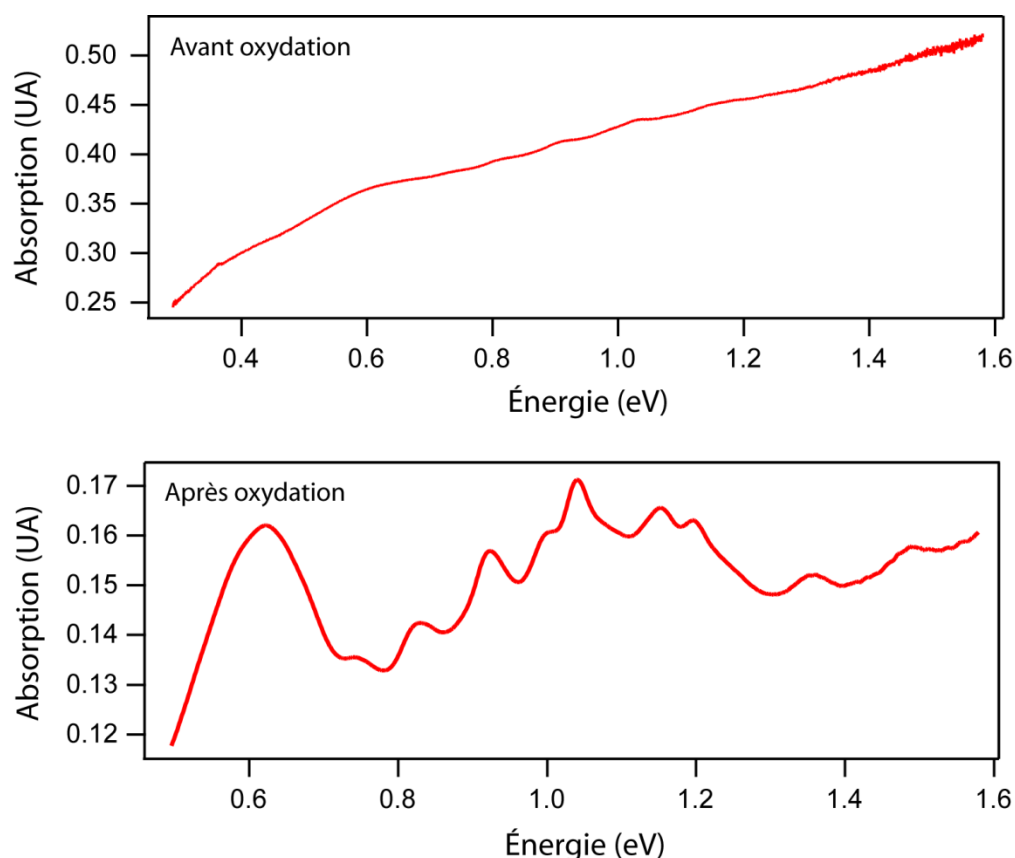


Figure 4-5 : Absorption optique d'un film de nanotubes doubles-parois avant et après un traitement d'oxydation sélective.

En comparant les spectres du film avant et après l'oxydation sélective (figure 4-5), on s'aperçoit que le traitement a réduit l'absorption optique d'un facteur deux approximativement. Le spectre du film traité est également plus structuré et comporte de nombreux pics qui peuvent être attribués à différentes transitions optiques des parois internes ou externes. Le pic à 0,62 eV a été attribué à la première singularité de la paroi externe des nanotubes doubles-parois.

4.11 Montages expérimentaux utilisés pour mesurer les propriétés thermoélectriques

Une variété de montages expérimentaux ont été employés dans le cadre de cette thèse, en raison de contraintes propres à chacune des expériences. Dans cette section, nous en résumerons les principaux éléments. Les détails sont reportés aux chapitres subséquents.

4.11.1 Environnements des différentes expériences

La variété des montages s'explique notamment par les différents sites où se sont déroulés les expériences. Une station cryogénique *Lakeshore* (figure 4-6b) nous a permis de caractériser les propriétés des films suspendus dans des environnements contrôlés (vide de 10^{-6} Torr ou en présence de diazote/dioxygène) et à différentes températures. Cette station était pourvue d'une fenêtre extérieure qui permettait le passage d'un faisceau lumineux pour éclairer le film de nanotubes. Un montage alternatif (et plus compact) a été réalisé dans une seconde enceinte sous vide ayant la forme de deux hémisphères (figure 4-6a). L'intérêt de ce second montage était de permettre l'évaporation *in situ* de potassium sur le film de nanotubes. Les expériences d'électrochimie se sont déroulées, quant à elles, à l'intérieur d'une boîte à gants (*MBraun*) en raison de la réactivité du liquide ionique avec l'humidité. L'échantillon était alors déposé sur la station sous pointes présentée à la figure 4-6c. Finalement, certaines expériences, dont la caractérisation du PV de films déposés sur substrat, ont été effectuées à l'air ambiant en utilisant des montages assemblés sur une table optique.



Figure 4-6 : Photographies des montages expérimentaux réalisés à l'intérieur des différentes enceintes. En (a), l'hémisphère inférieure de la chambre *Magdeburg*, ayant servi à des expériences de dopage au potassium présentées au chapitre 7. En (b), la station cryogénique *Lakeshore* qui permet de faire varier la température de l'échantillon sur une gamme de température appréciable (77K à 400K) et qui offre beaucoup d'espace pour les expériences. En (c), la station sous pointes située à l'intérieur d'une boîte à gants.

4.11.2 Méthodologie pour les mesures de température

Les mesures de température ont été réalisées à l'aide de thermocouples de type E (Chromel – Constantan), dont la jonction de référence était immergée dans un bain d'azote liquide. Cette procédure nous assure une référence stable lors de la caractérisation du coefficient Seebeck, faite à partir de la mesure de deux températures simultanées. De plus, comme l'azote liquide est un

excellent isolant électrique, les deux jonctions de référence ont pu être plongées dans un même bain sans craindre d'être court-circuitées.

Pour les jonctions des thermocouples en contact avec des échantillons, des fils de faible diamètre (0,003 pouce) ont été privilégiés. En effet, une jonction de faibles dimensions est avantageuse, car elle permet une mesure plus rapide et moins invasive. À l'exception des mesures réalisées en boîte à gants (chapitre 8), des thermocouples dépourvus de blindage ont été utilisés. Dans ce dernier cas, le blindage s'est imposé en raison du niveau de bruit beaucoup plus important dans les mesures des potentiels.

4.11.3 Méthodologie pour les mesures de coefficients Seebeck

Le montage avec des électrodes massives, qui a été décrit à la section 4.7.2 et illustré à la figure 4-2, avait été conçu afin de permettre une mesure simple du coefficient Seebeck moyen (sur l'ensemble de la région suspendue) d'un film de nanotubes suspendu. Comme mentionné précédemment, un fil de tungstène, isolé par une gaine de céramique, traverse une des électrodes (faites d'un bloc d'aluminium). L'application d'un courant électrique dans ce fil de tungstène permet de générer une différence de températures entre les électrodes. Précisons qu'au chapitre 7, la différence de températures était alors générée à l'aide de modules Peltier, sur lesquels était déposé l'échantillon (voir figure 7-3b).

La mesure du coefficient Seebeck, d'une durée de quelques minutes, consistait à augmenter progressivement l'écart de températures entre les électrodes (jusqu'à atteindre une différence de l'ordre de quelques K), puis à réduire cet écart. Pendant toute la durée du cycle, les températures des électrodes étaient mesurées à l'aide de deux thermocouples E. La différence de potentiel entre les électrodes était, quant à elle, mesurée à l'aide de fils de cuivre. En représentant la différence de potentiel entre les électrodes en fonction de l'écart de températures, on obtient une droite dont la pente correspond au coefficient Seebeck du couple entre le film suspendu de nanotubes et les fils de cuivre.

Le coefficient Seebeck de films de nanotubes sur substrat a été obtenu par une méthodologie similaire. Les écarts de températures étaient générés par deux modules Peltier, sur lesquels une partie du substrat était déposé. Cette configuration est notamment illustrée à la figure 8-6. Deux thermocouples étaient déposés sur le film de nanotubes.¹² La différence de potentiel était mesurée, cette fois, en utilisant les fils (de même nature) des différents thermocouples. Cette technique a également été utilisée afin de caractériser le coefficient Seebeck des électrodes métalliques (voir annexe 3).

4.11.4 Méthodologie pour les mesures de résistance

Les mesures de résistance électrique, présentées à la figure 5-5, ont été réalisées à l'intérieur de la station cryogénique (figure 4-6b) et à l'aide de 4 pointes (deux déposées sur chacune des électrodes délimitant le film suspendu). La mesure consistait à imposer un courant à travers le film (avec deux pointes), pendant que les deux autres pointes, maintenues flottantes, étaient utilisées pour mesurer la différence de potentiel. La résistance électrique était alors déduite à partir de la pente de la droite entre la différence de potentiel et le courant circulant dans le film.

Dans le reste de la thèse, les résistances électriques ont été obtenues à l'aide d'un unique contact sur chaque électrode. Ainsi, ces mesures comportent une erreur additionnelle, liée à la résistance du contact (et du fil) par lequel le courant circule. Afin de réduire l'importance de cette erreur, des fils de cuivre, qui présentent une faible résistance électrique, ont été utilisés pour les mesures de résistance électrique présentées aux chapitres 5 à 7.

4.11.5 Méthodologie pour les mesures de photovoltage

Le PV des films de nanotubes a été défini dans cette thèse comme la différence de potentiel entre les électrodes ($V_{\text{gauche}} - V_{\text{droite}}$) induite par une illumination (généralement localisée sur une partie du film) dans une configuration de circuit ouvert. Le laser était fixé à une plateforme mobile, ce

¹² Pour des films de nanotubes minces (épaisseurs inférieures à 200 nm), il est préférable de connecter les thermocouples sur les nanotubes par l'intermédiaire d'électrodes métalliques afin d'améliorer la qualité du contact.

qui permettait de déplacer la position du faisceau lumineux. Dans cette thèse, deux plateformes différentes ont été utilisées. La première, qui fonctionnait dans un mode de balayage continu, a été utilisée pour obtenir les résultats présentés à la section 5.2. Le PV était alors mesuré pendant que le faisceau se déplaçait à vitesse constante (environ 25 μm par seconde). Les profils de PV présentés ailleurs dans la thèse ont été obtenus au moyen d'une seconde plateforme, qui était contrôlé par un programme *Labview*. Le programme permettait de déplacer le faisceau lumineux avec des pas de 50 μm , et de mesurer, pour chaque position, la différence de potentiel avec et sans illumination. Le faisceau était maintenu à une position pendant une période d'environ 2,8 secondes. La référence, soit la différence de potentiel sans illumination, était réalisée à l'aide d'un obturateur, qui se trouvait interposé entre le laser et l'échantillon.

4.11.6 Instruments de mesure utilisés

Les mesures présentées dans cette thèse ont été effectuées avec différents instruments de mesure. Dans la plupart des cas, les instruments ont été contrôlés à distance par des programmes *Labview*. Pour les mesures de photovoltage et de coefficients Seebeck, un préamplificateur de voltage (*Ithaca*) a été intégré au montage afin d'éliminer les composantes à hautes fréquences et d'amplifier le signal. Pour des raisons similaires, un préamplificateur de courant (*Ithaca*) a été utilisé lors des mesures de photocourant. Les réponses à la sortie des amplificateurs ont été mesurées à l'aide d'unités source-mètre (*Keithley* 2400). De même, ces unités ont permis d'appliquer des recuits par courant et d'activer des cellules Peltier. Lors des mesures de coefficient Seebeck au chapitre 8, des voltmètres digitaux (*Agilent* 4301A et 4310A) ont été préférés pour leur plus grande précision. Finalement, les caractérisations en courant-tension des films semi-conducteurs ont été réalisées à l'aide d'analyseurs de paramètres de semi-conducteurs (*Agilent* B1500 et *Keithley* 4200). Notons néanmoins que ces analyseurs ont également été utilisés lors de certaines de mesures de photovoltage, comme celles rapportées dans l'article #1 du chapitre 5.

CHAPITRE 5 ORIGINE DU PHOTOVOLTAGE DANS LES FILMS DE NANOTUBES DE CARBONE

5.1 Introduction

Au chapitre 3, nous avons modélisé la contribution des effets photo-thermoélectriques dans le photovoltage (PV) de films suspendus de nanotubes lors d'une illumination locale. Nous avons montré qu'il était possible d'extraire par ces mesures les propriétés thermoélectriques locales du film de nanotubes, en autant que certaines hypothèses soient respectées : absence de convection et de radiation, absorption optique uniforme, thermalisation du film par les électrodes métalliques, faibles écarts de température de sorte que le coefficient Seebeck et la conductivité thermique peuvent être supposés indépendants de la température. Jusqu'ici, notre développement s'est limité à la théorie. Dans ce chapitre, nous allons en vérifier expérimentalement le bien-fondé.

Pour ce faire, il importe notamment de vérifier si d'autres mécanismes, pouvant dominer la contribution propres aux effets photo-thermoélectriques sont également présents. Dans cette optique, le rôle des hétérostructures, telle que la jonction nanotube-électrode, doit être examiné avec attention puisque ces structures peuvent initier des champs électriques importants.

Nous étudierons d'abord la photoréponse de films suspendus (section 5.2) et en analyserons les résultats d'après notre modèle théorique. Dans un deuxième temps, nous investiguerons le rôle joué par les jonctions nanotube-électrode dans une configuration non-suspendue (section 5.3).

5.1.1 Caractéristiques des faisceaux lumineux utilisés pour étudier la photoréponse

La plupart des mesures de PV (et de PC) présentées dans ce chapitre ont été obtenues au moyen d'un faisceau laser ayant la forme d'une mince ligne (d'environ 200 μm d'épaisseur et 18 mm de longueur) et présentant une intensité lumineuse relativement uniforme, d'environ 4 mW/mm^2 . Notons que l'intensité lumineuse était toutefois réduite dans le cas où le film de nanotubes se

trouvait à l'intérieur d'une enceinte sous vide (cas de la section 5.2), en raison de l'absorption optique non-négligeable des fenêtres. Grâce à la forme particulière du faisceau, il a été possible d'illuminer un film de nanotubes sur l'ensemble de sa largeur, tout en se restreignant à une portion relativement étroite de sa longueur ($\approx 200 \mu\text{m}$), tel qu'illustré à la figure 5-2d. Ce profil d'illumination est en accord avec l'hypothèse qui avait été avancée au chapitre 3, *i.e.* que le film pouvait être modélisé comme un système 1-D.

Par ailleurs, ce faisceau laser est caractérisé par une longueur d'onde de 685 nm (ou 1,81 eV). En se reportant à la figure 2-4, on constate que l'énergie du faisceau coïncide avec la transition optique E_{11}^M des nanotubes métalliques présents dans nos films. Cette longueur d'onde est adaptée à notre étude des effets photothermoélectriques puisque l'absorption optique varie peu avec le dopage des nanotubes à cette longueur d'onde, ce qui ne serait pas le cas si les nanotubes étaient photoexcités à une énergie correspondant à leur transition E_{11}^S , comme le démontre la figure 6-5.

Deux autres lasers ont également été utilisés, à la section 5.2. Les faisceaux, de forme gaussienne avec un diamètre d'environ 300 μm , étaient caractérisés par des longueurs d'onde de 633 et 544 nm. Le premier faisceau a servi à caractériser la dépendance entre l'intensité de l'illumination et l'amplitude de la photoréponse. Le second, à 544 nm (2,28 eV), a été choisi puisqu'il est en résonance avec la transition optique E_{33}^S des nanotubes semi-conducteurs.

5.1.2 Précisions par rapport à la notation

Notons que l'équation 5-3 utilisée dans l'article #1 diffère de l'équation 3-29 découlée à la fin du chapitre 3. À l'équation 3-29, l'intensité du laser q a été normalisée par la section du film A , ce qui n'était pas le cas à l'équation 5-3, où la normalisation est plutôt incluse dans le facteur q . Néanmoins, cette dernière approche n'est pas aussi précise, surtout lorsque nous traiterons éventuellement de la convection et de la radiation. En conséquence, nous avons choisi d'ajouter explicitement le paramètre A . De plus, nous avons modifié la notation de l'équation 5-2, en y substituant le gradient de température (forme vectorielle) par une dérivée (forme scalaire), à l'équation 3-23.

5.2 Article 1 - Position Sensitive Photothermoelectric Effect in Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films

Benoit C. St-Antoine,[†] David Ménard,[†] and Richard Martel [‡]

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP),

[†] Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal QC H3C 3A7, Canada,

[‡] And Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal QC H3T 1J4, Canada

Received May 28, 2009; Revised Manuscript Received August 6, 2009

5.2.1 Table of contents

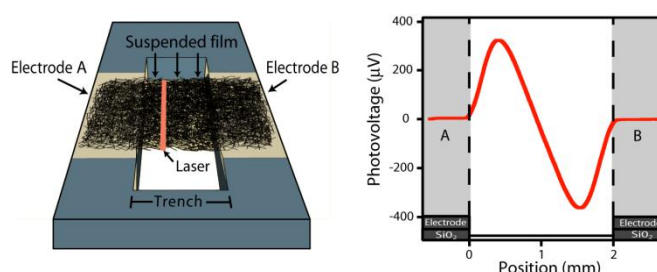


Figure 5-1 : Illustration of table of contents.

5.2.2 Abstract

The photovoltage properties of suspended single-walled carbon nanotube (SWNT) films were measured in high vacuum. Experiments with localized illumination showed significant photovoltage amplitudes of up to 0.36 mV at 1.2 mW intensity. The photoresponse dependence upon the laser position was explained by a thermal mechanism that is independent of the nanotube-metal barrier. The response was also found to depend on doping heterogeneities of the film. A model was developed to deduce from the data the spatial variation of the local Seebeck coefficient for a given photovoltage profile.

5.2.3 Main article

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) exhibit remarkable mechanical, optical, and electrical characteristics, which make them particularly suitable for nano-optoelectronics.[29,128] Indeed, their absorption is dominated by strong optical transitions that are related to the singularities of their one-dimensional (1D) band structure. Their assembly in thin films is promising for making optoelectronic applications since these films are highly uniform and easy to prepare at macroscopic dimensions.[125] The impact of light illumination on SWNT films has been assessed in numerous studies, leading to diverse interpretations for the origin of their photoconductivity. The early observation of an elastic response of carbon nanotube bundles to visible light excitation has suggested the presence of photovoltaic or light-induced thermoelectric effects independent of the wavelength.[99] Subsequent studies probing the photoconductivity of microscale size films deposited on substrates showed a wavelength dependency that reproduced the absorption spectrum (singularities) of semiconducting nanotubes when illuminated with high laser intensities.[100,101] The photoconductivity was ascribed to direct band-to-band transitions of carriers in semiconducting nanotubes. In another report, a slow time decay in the photocurrent was measured and was given as evidence of the photodesorption of oxygen dopant.[103] Experiments with suspended SWNT films in vacuum also showed an enhanced photoresponse that was linked to the heating of the film.[10] In this case, the film temperature was found to be very sensitive to external illumination. Another group argued that the photoresponse of SWNT films was thermal in origin but for films deposited on a substrate.[129] Further investigations of the origin of the photoconductivity were performed using partial illumination of macroscale films.[104–107,130] These studies revealed that the sign of the photocurrent could be positive or negative depending on the laser position. In light of these findings, the photoconductivity position effect was explained as originating from the diffusion of photoexcited carriers around the Schottky barriers at the nanotubes-electrode junctions. An additional thermal mechanism (thermally activated diffusion) was also suggested based on the photocurrent enhancement of SWNT films in vacuum.[105] Because of the complex nature of the film material, the origin of the photoresponse is still a matter of debate and calls for further experiments.

Here, we designed a set of novel experiments to probe the local photoresponse of suspended SWNT films under vacuum. Freestanding films were used in order to eliminate heat sinking to the substrate and thus to investigate the photovoltage position dependency when thermal effects are important. The use of vacuum serves the same purpose, by preventing convection around the film. Moreover, the vacuum allows for a better control over the chemical state of the film, since doping species are present in air. We show how these conditions can lead to distinct characteristics in the photovoltage position effect. Indeed, our data point to a purely thermal mechanism that gives rise to the photovoltage dependence on the film temperature, laser wavelength, and laser intensity. Our results also show that doping heterogeneities along the film lead to a large position effect. Although direct carrier photoexcitation cannot be ruled out in non-suspended layer, this work reveals another important mechanism that can account for the photoconductivity position effect.

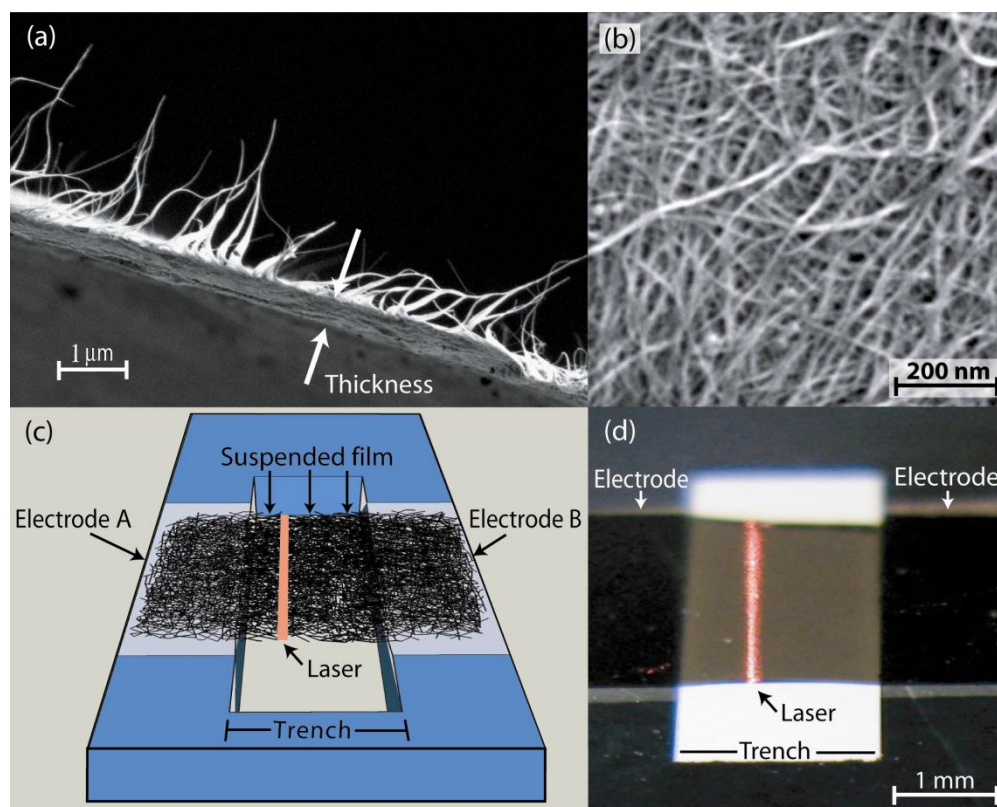


Figure 5-2: [(a) and (b)] SEM images of respectively the cross section and the top view of a 355 nm thick SWNT film. (c) Illustration of the device consisting of a free-standing film bridging a 2 mm trench and illuminated by a laser line. (d) Actual photograph of the device.

SWNTs were grown by laser ablation and display a diameter distribution between 1.1 and 1.6 nm.[116] The nanotubes were first purified in boiling nitric acid (HNO_3) and dispersed in a 1% sodium cholate solution by means of a sonicator bath (1 h) and a cup horn (10 min). The dispersion was followed by a 1 h centrifugation at 5000 g. The supernatant fraction was collected and films were obtained by filtering the resulting solution of purified SWNTs using the process described by Wu and co-workers.[125] Such films are continuous and exhibit an excellent uniformity (Figure 5-2). All data in this paper were taken on strips of the same film, pictured in Figure 5-2a, whose thickness was measured to be 355 nm using atomic force microscopy. The strips were deposited on n+-doped silicon substrate having a 100 nm thick thermal oxide layer from which trenches of various dimensions had been opened using deep reactive-ion etching (Bosch process).[131] Palladium electrodes were directly evaporated on the substrate and the film was deposited on top of the electrodes using cellulose-based filters (Millipore MF Filters, pore size $0.22\ \mu\text{m}$) as a support. Cellulose-based filters are convenient since they can be completely dissolved in an acetone bath within 25 min. The acetone was gradually replaced by isopropyl alcohol, and the film was dried vertically in air. Finally, the films were annealed for one hour at $500\ ^\circ\text{C}$ in vacuum (10^{-5} Torr).

Three different lasers were used in this study. Most of the photovoltage results were gathered from measurements using a 685 nm Lasiris MFL laser diode mounted on a mobile platform. The MFL laser produces a narrow line covering the entire width of the film. As shown in Figure 5-2c,d, the laser spot was approximately $200\ \mu\text{m}$ in width and was $2\ \text{mW}/\text{mm}^2$ in intensity, yielding an integrated intensity of 1.2 mW for a typical 3 mm wide film. The shape of the laser spot was chosen to facilitate the modeling of our system. The 685 nm wavelength matches the first electronic transition of metallic nanotubes. In order to excite the semiconducting nanotubes, a second laser having a 544 nm wavelength was used. Finally, the dependence on light intensity was investigated using a third laser having a 633 nm wavelength. The laser spots of both the 544 and 633 nm lasers are Gaussian in shape with diameters around $300\ \mu\text{m}$.

Experiments were performed inside a cryogenic probe station having a base pressure of 5×10^{-7} Torr. Once introduced inside the vacuum chamber, the films were current-annealed using progressive current step conditioning of increasing intensity. Between every step, the

photovoltage of the film was fully characterized. The annealing process was interrupted when the photovoltage amplitude ceased to increase, that is, at an annealing current of approximately 50 mA (150 mW). A voltmeter preamplifier (DL instruments) was used to measure the photovoltage with minimized noise level using a 3 Hz lowpass filter. The amplified signal was then acquired using a Semiconductor Parameter Analyzer (Agilent B1500). For the time decay study, the setup was slightly modified by adding a shutter controlled by a function generator and positioned immediately after the laser. The photoresponse was monitored by an oscilloscope at a 50 μ s sampling rate and averaged over a few hundred cycles.

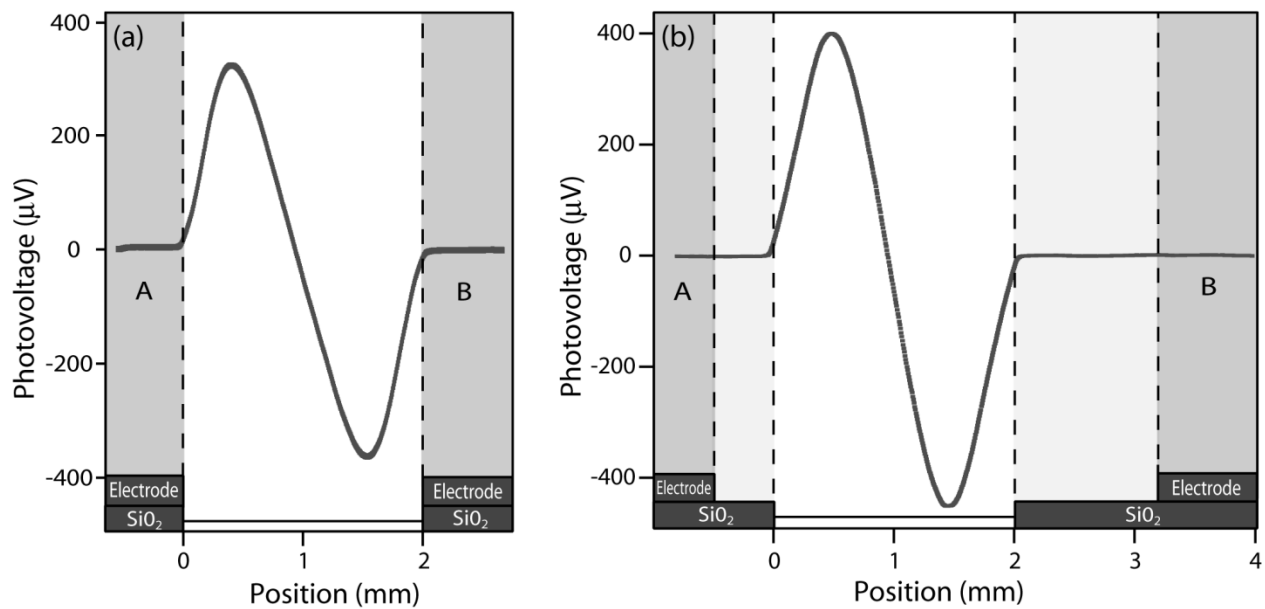


Figure 5-3: Photovoltage profiles of suspended SWNT films as a function of the 685 nm laser beam position. The films bridge a 2 mm trench opened on an oxidized silicon wafer. Palladium contacts are located either (a) directly on the trench edge or (b) at a distance from the edge.

Figure 5-3a presents the photovoltage profile of the device (suspended SWNT film in vacuum) excited using a 685 nm laser line, as a function of its position relative to the edge of the left electrode (electrode A). The film is anchored on palladium electrodes, as illustrated by the shaded regions in the figure, and bridges a 2 mm trench. The photovoltage intensity is very small when illuminating directly the electrodes, but increases gradually as the laser progresses into the suspended region to reach a maximum value at around a quarter of the suspended region. A

photovoltage of up to 0.36 mV was achieved for a light intensity of 1.2 mW incident to the film. The photovoltage inverses sign when the beam crosses the center of the film. The photovoltage ΔV is defined as the voltage difference between electrode A and electrode B ($\Delta V = V_A - V_B$). Thus, it is positive when $V_A > V_B$ and negative otherwise. Note that similar results were observed with both aluminum and titanium electrodes, despite their different work functions.

In order to determine the role of the electrode position on the photovoltage response, an experiment was undertaken in which an oxide area was left between the metallic contacts and the trench. The results and the geometry used are both presented in Figure 5-3b. Regions where the film lies on oxidized silicon appear in light gray. The photovoltage response is confined to the suspended region of the film and exhibits strong similarities with the previous experiment in Figure 5-3a. In fact, the photoresponse is found to be negligible when the laser is positioned on a non-suspended region of the film, regardless of the nature of the surface (metallic electrodes or oxidized silicon).

To further clarify the phenomenon described above, the temperature, wavelength, and intensity dependence of the photoresponse was investigated (Figure 5-4). In Figure 5-4a, a linear correlation is observed between the photovoltage amplitude and the laser intensity within the 1.65 μW to 3.5 mW range. In this experiment, the laser spot was positioned at the region displaying the maximum photovoltage, but measurements performed at different regions along the film yielded a similar linear dependency. Figure 5-4b shows photovoltage profiles obtained with lasers at 685 nm (E11 of metallic nanotubes) and 544 nm (E33 of semiconducting nanotubes), respectively. Both curves are similar except for a slight difference that is attributed to the different shapes of the laser beams used. Moreover, the product of the laser intensity and the film optical absorption correlates with the maxima of photovoltage amplitude.

The photovoltage dependence in the temperature range between 78-400 K is presented in Figure 5-4c. The only main effect appears to be a rescaling of the amplitude of the photovoltage signal, that is, the photoresponse decreases as the temperature increases. Thus, there is improvement of sensitivity upon cooling down our device. Figure 5-4d displays the transient response of three films of different lengths. The response reveals decay times in the millisecond range that increase

superlinearly with the length of the suspended film region. Decay times of 1.0, 3.6, and 17.0 ms were obtained for 1.0, 2.0, and 4.7 mm suspended films, respectively. As discussed below, this variation agrees with the expected quadratic dependence (see inset of Figure 5-4d).

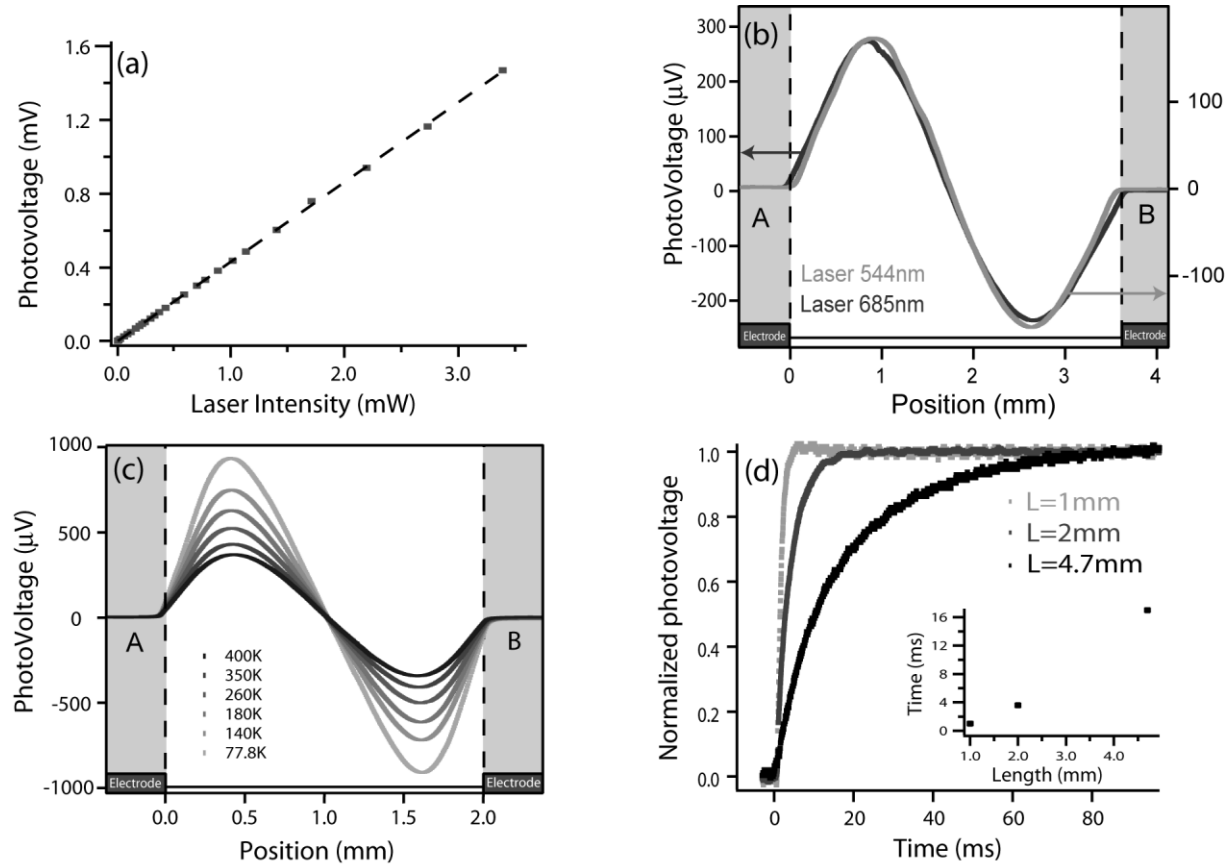


Figure 5-4: Characterization of the devices in vacuum. (a) Dependence of the photovoltage amplitude versus laser intensity at 633 nm. The dashed line is a linear fit to the data. (b) Photovoltage responses at 544 nm and 685 nm laser wavelengths. (c) Dependence of the photovoltage response on temperature. (d) Time evolution at 685 nm for 3 different film lengths: $L=1, 2$ and 4.7 mm. Inset shows the decay time versus the film length.

We estimated the temperature rise induced by the 685 nm laser beam illumination using the bolometric method described by Itkis and co-workers.[60] First, we measured the four-probe thermoresistance of the film in the dark and under laser illumination. The laser was positioned such as to produce the maximum temperature rise, which is at the center of the film. We assume that the heat provided by the laser beam induces a triangular temperature profile along the

direction perpendicular to the contact edges (see Supporting Information). For a given temperature, the variation of resistance upon illumination is linked to the mean temperature rise of the film, which is calculated from the lateral spacing between the two curves of Figure 5-5. [60] For example, at 100 K the 4 ohm resistance decrease when the film is illuminated corresponds to a 20 K increase in temperature without illumination. Note that at room temperature, the uncertainty on this estimate is much higher and limited by the resistance uncertainty (0.3 ohm) because of the lower slope of the thermoresistance. This 20 K value is an upper bound for the 100-350 K range since SWNT film's thermal resistivity decreases with temperature.[52]

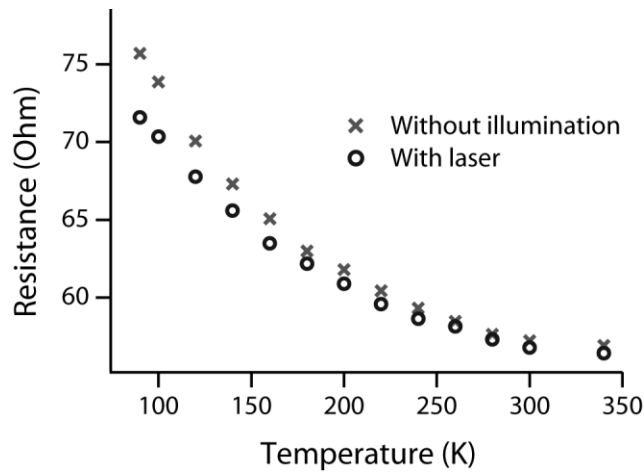


Figure 5-5: Four probe thermoresistance of a 2 mm SWNT film. Cross points (x) and circles (o) are data in the dark and under illumination respectively, using a 685 nm laser line located at the center of the film.

As reported in previous studies on the photoconductivity position effect, the main characteristic of the response is the sign inversion of the photovoltage maxima between the contacts. [104–107,132] There are, however, significant differences between our results and previous observations.[104–107,132] Here, the position of the maxima are located along the trenches, and therefore away from the contacts. In contrast, in the cited literature, the maxima were rather observed at the nanotube-electrode junctions. Moreover, our photoresponse is negligible when directly illuminating the contact electrodes compared to the signal in the trench, which differs from what was measured elsewhere. [105–107]

The position dependency of the photoresponse has been previously interpreted using models involving Schottky barriers at the nanotube-electrode junctions.[104–107,132] The proposed mechanism was based on the barrier asymmetry: illumination at the contact generates excited carriers in the SWNT film, which can then diffuse across the barrier into the electrodes. Once the barrier is crossed, the carriers cannot return into the film due to the Schottky barrier's asymmetric profile. This model also supports a sign inversion in the photoresponse as the left contact is a mirror image of its right counterpart. The Schottky barriers are therefore back-to-back.

The photovoltage profiles measured in Figure 5-3 are inconsistent with this Schottky barrier model and point toward a mechanism involving thermal effects. There are two main reasons for this. (i) The photovoltage maxima are not located near the Schottky junctions. (ii) The photovoltage profile is mainly linked to the position of the freestanding region of the film and can be shifted (Figure 5-3b) relative to center position between the contacts. The strong influence of the trench position and the similarities between Figure 5-3a and Figure 5-3b, suggest a thermal mechanism that is independent of the electrode position. While a small signal from the Schottky barrier mechanism is not to be excluded, its amplitude would be much weaker than that of the signal observed here.

It was previously shown that a low intensity illumination could heat very efficiently suspended films in vacuum.[10] A thermal model in which the heat is dissipated through both the electrodes and the substrate can account for the maxima of the photovoltage positions (Figure 5-3). We note that oxidized silicon has a lower thermal conductivity compared to metals (electrodes), but the thermal conductivity of both is significantly higher than that of vacuum. Also, the photovoltage maxima are located away from the nanotube-electrode junctions because the laser provides a weaker heating efficiency when located closer to one edge of the free-standing region. The similar response for two films with different spacing between the electrodes (Figure 5-3a,b), but with the same suspended length, supports this interpretation. The absence of a photoresponse at the center of the trench, where the heating is maximal, is not surprising since an asymmetric temperature profile is required in order to induce thermoelectric voltage (when no external bias is applied).

Because of the environmental conditions in which the experiments were undertaken, a thermal based hypothesis can be further strengthened by ruling out other mechanisms. For instance, laser-induced oxygen desorption/reabsorption during experiment is unlikely to be at the origin of the photovoltage response since the measurements were performed in high vacuum where oxygen cannot be reabsorbed under these conditions. Moreover, the time scale of the photoresponse is smaller than what was previously seen for a light-induced oxygen desorption/reabsorption mechanism.[103] A photogating effect is another possible mechanism leading to a photovoltage.[133] The illumination generates charges in the substrate and thus can create an electrical field inside the film. However, this effect was excluded on the basis that only the free-standing region is active.

Our temperature driven model can be further developed in light of the results shown in Figure 5-4. The linear dependency between the photovoltage amplitude and the light intensity excludes nonlinear effects. For instance, the Benedicks effect can induce a photovoltage in homogeneous materials exposed to steep and nonsymmetric temperature gradients, even when both ends of the material are at the same temperature.[134] However, this effect is nonlinear and can thus be rejected. It is noteworthy to mention that Benedicks effect is the only thermal mechanism that generates a voltage difference in a homogeneous material between two contacts having the same temperature.

Since the temperature of the contacts is assumed to be constant, excluding the Benedicks effect implies that the film properties are heterogeneous, which is reasonable considering the current conditioning performed before the photovoltage measurements. Such annealing generates a very high and non uniform temperature profile in the free-standing region, and could thus result in a symmetric doping profile when redox active species (such as O_2 , H_2O) [79,87] are partially desorbed. This hypothesis is also supported by other results, such as the slow decrease with time of the photovoltage amplitude upon exposure to oxygen in the vacuum chamber (not shown).

The linear photovoltage amplitude dependency in Figure 5-4a results from the linear temperature rise with the light intensity. This linearity is expected for small temperature variations, since the

SWNT film's thermal conductivity is affected only weakly by the temperature profile. Indeed, a deviation from linearity was gradually observed at higher laser intensities. Moreover, the photovoltage dependency on temperature seen in Figure 5-4c can be understood by considering that the thermal conductivity of SWNT films increases with temperature.[52] Thus, at higher temperatures, the heat provided by the laser excitation is dissipated more efficiently and induces lower temperature rises.

The wavelength dependency fits well within a thermal model since it is not possible to discriminate between the metallic and the semiconducting SWNTs optical transitions, as shown in Figure 5-4b. Finally, the millisecond time range of the photoresponse is in close agreement with the expected thermal response of the film [60] and the quadratic scaling with length for the decay time can be derived from the Fourier heat equation (see Supporting Information).

In order to test our hypothesis regarding the film's heterogeneous nature, a phenomenological model based on transport equations was developed (see details in Supporting Information). Our approach was to solve, for a known temperature profile, the electrochemical potential, $\bar{\mu}$, as a function of two transport coefficients, the electrical conductivity $\sigma(x)$ and the Seebeck coefficient $S(x)$. The expression is

$$\frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p} \nabla T = S_{eff} \nabla T, \quad (5-1)$$

where $|e|$ is the elementary charge and $\nabla T(x)$ is the gradient of the calculated temperature profile. The lowerscript is used to distinguish between hole (p) and electron (n) properties. $S_{eff}(x)$ is an effective Seebeck coefficient for a material characterized by two electronic bands.[115]

The photovoltage can be calculated by integrating the electrochemical potential over the film length. This is useful since this profile contains information about the film thermoelectric power $S_{eff}(x)$

$$\Delta V = \int_0^L \frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} dx = \int_0^L S_{eff} \nabla T dx, \quad (5-2)$$

This expression indeed reveals that the spatial variation in thermoelectric power can be calculated when the temperature profile is known. In the case when the laser spot is located at position $x = x_0$, the temperature profile is triangular, and the thermoelectric power $S_{eff}(x_0)$ is given by

$$S_{eff}(x_0) = \frac{\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \bar{S}, \quad (5-3)$$

where κ is the thermal conductivity of the film, q is the rate at which the heat is transmitted by the laser to the film, and \bar{S} is a constant offset corresponding to the mean value of the local Seebeck coefficient.

Note that only the relative variation of the thermoelectric power can be deduced from these expressions. To be quantitative, one would need to calculate the constant \bar{S} , either by determining the thermoelectric power value at a given point or by performing a thermoelectric power measurement of the film.

The thermoelectric power profile for a 2 mm SWNT film is shown in Figure 5-6 as a function of the position relative to the edge of electrode A. The thermoelectric power appears flat at the center of film and gradually increases toward the edges. The profile was calculated using data of Figure 5-3a with a 20 K mean temperature rise. This last value was used to deduce the ratio κ/q in Eq 5-3 (see Supporting Information). Note that the mean temperature rise of 20 K is an upper bound. With a smaller value, the Seebeck profile would remain identical, except that the scale bar would be smaller. Since the thermoelectric power varies with the dopant level of SWNT films, this profile can be understood as doping level that changes along the film's length. In previous experiments, thermoelectric power was reported to inverse from positive (+65 $\mu\text{V/K}$) to negative (-44 $\mu\text{V/K}$) values when films were thermally annealed.[72,75] Because of the current conditioning, the thermoelectric power is expected to be smaller at the center, which is indeed what we observe in Figure 5-6.

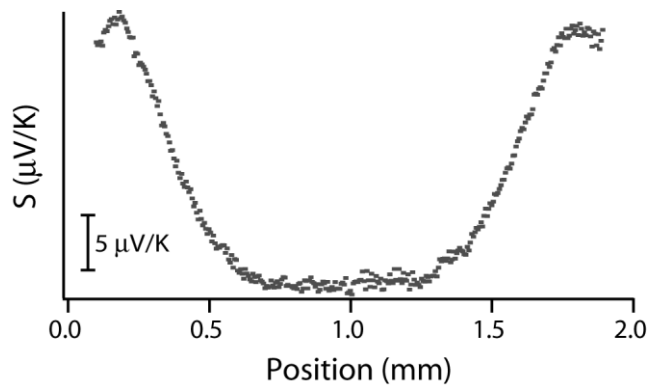


Figure 5-6: Profile of the thermoelectric power of a 2 mm suspended SWNT film as a function of the position relative to the edge of electrode A, as computed using the model explained in the text.

In summary, we report local photovoltage characteristics of suspended SWNT films in high vacuum conditions. After the current conditioning of the films, photovoltage amplitudes up to 0.36 mV were measured with a laser intensity of 1.2 mW incident on the film. The photovoltage also exhibits a steep position dependent effect. In contrast with previous results on nonsuspended films, the photoresponse maxima are not located at the nanotube-electrode junctions, but rather toward the film center and away from the contact. The photoresponse mechanism is independent of both the electrode nature and position. Using different device geometries, we demonstrate that the origin of the photovoltage in suspended films is a photothermoelectric effect and that its amplitude is linked to nonuniform doping. We developed a model that relates the photovoltage profile to the spatial variations of the thermoelectric power. Although direct photoexcitation might be occurring (such as in nonsuspended layers), our work shows that it is negligible compared to the photothermal effect. Finally, the study suggests that engineering suspended films with substantial doping variations is promising in order to achieve significant sensitivity in photothermal devices.

5.2.4 Acknowledgment.

The authors thank M. Côté, P. L. Lévesque, C. M. Aguirre, and R. Masut for valuable discussions. We are grateful to B. Simard (NRC) for the generous donation of the laser ablation nanotubes. We would like to acknowledge the support of the Central Facilities at École Polytechnique and Université de Montréal. This project is supported by the Canada Research Chair (CRC), NSERC, and FQRNT grants.

Supporting Information Available: This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

5.2.5 References

- [29]. Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press: London, 1998; p 259.
- [128]. Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, P.; Tsang, J. C.; Heinze, S.; Tersoff, J. *Science* **2003**, 300 (5620), 783-786.
- [125]. Wu, Z. C.; Chen, Z. H.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science* **2004**, 305 (5688), 1273-1276.
- [99]. Zhang, Y.; Iijima, S. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82 (17), 3472.
- [101]. Fujiwara, A.; Matsuoka, Y.; Suematsu, H.; Ogawa, N.; Miyano, K.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.* **2001**, 40 (11B), L1229-L1231.
- [100]. Matsuoka, Y.; Fujiwara, A.; Ogawa, N.; Miyano, K.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, 4, 47-50.
- [103]. Levitsky, I. A.; Euler, W. B. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (9), 1857-1859.
- [10]. Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A. P.; Haddon, R. C. *Science* **2006**, 312 (5772), 413-416.
- [129]. Pradhan, B.; Setyowati, K.; Liu, H. Y.; Waldeck, D. H.; Chen, J. *Nano Lett.* **2008**, 8 (4), 1142-1146.
- [104]. Lien, D. H.; Hsu, W. K.; Zan, H. W.; Tai, N. H.; Tsai, C. H. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (1), 98-103.
- [106]. Liu, Y.; Lu, S. X.; Panchapakesan, B. *Nanotechnology* **2009**, 20 (3), 7.

- [105]. Lu, S. X.; Panchapakesan, B. *Nanotechnology* **2006**, 17 (8), 1843-1850.
- [107]. Merchant, C. A.; Markovic, N. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92 (24), 3.
- [130]. Stokes, P.; Liu, L. W.; Zou, J. H.; Zhai, L.; Huo, Q.; Khondaker, S. I. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94 (4), 3.
- [116]. Kingston, C. T.; Jakubek, Z. J.; Dénommée, S.; Simard, B. *Carbon* **2004**, 42 (8-9), 1657-1664.
- [131]. Walker, M. J. In *Comparison of Bosch and cryogenic processes for patterning high aspect ratio features in silicon*, USA, 2001; SPIE-Int. Soc. Opt. Eng: USA, 2001; pp 89-99.
- [60]. Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A. P.; Haddon, R. C. *Nano Lett.* **2007**, 7 (4), 900-904.
- [52]. Hone, J.; Llaguno, M. C.; Nemes, N. M.; Johnson, A. T.; Fischer, J. E.; Walters, D. A.; Casavant, M. J.; Schmidt, J.; Smalley, R. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (5), 666-668.
- [132]. Sun, J. L.; Xu, J.; Zhu, J. L.; Li, B. L. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2008**, 91 (2), 229-233.
- [133]. Marcus, M. S.; Simmons, J. M.; Castellini, O. M.; Hamers, R. J.; Eriksson, M. A. *J. Appl. Phys.* **2006**, 100 (8), 6.
- [134]. Tauc, J., *Photo and thermoelectric effects in semiconductors*. Pergamon Press ed.; Oxford, 1962; p 248.
- [79]. Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A. *Science* **2000**, 287 (5459), 1801-1804.
- [87]. Aguirre, C. M.; Levesque, P. L.; Paillet, M.; Lapointe, F.; St-Antoine, B. C.; Desjardins, P.; Martel, R. *Adv. Mater.* **2009**, (Published Online: Apr 20 2009, DOI: 10.1002/adma.200900550).
- [115]. Drabble, J. G., H.J., *Thermal conduction in semiconductors*. Pergamon Press ed.; Oxford, 1961; p 235.
- [75]. Sumanasekera, G. U.; Adu, C. K. W.; Fang, S.; Eklund, P. C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85 (5), 1096-1099.
- [72]. Hone, J.; Ellwood, I.; Muno, M.; Mizel, A.; Cohen, M. L.; Zettl, A.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80 (5), 1042.

5.3 Mécanisme lié à l'illumination de la jonction entre le film et l'électrode métallique

La photoréponse de films reposant sur substrat a été intégrée dans notre travail afin de faire ressortir le rôle joué par les jonctions nanotube-électrode. Selon plusieurs articles, la barrière Schottky formée au contact entre les nanotubes semi-conducteurs et l'électrode métallique aurait une incidence sur la photoréponse. Ignorée dans notre modèle théorique, cette contribution est apparue négligeable dans notre étude réalisée sur des films suspendus. Néanmoins, il est possible qu'un mécanisme lié aux effets des contacts ait été actif, mais avec une intensité trop faible pour en permettre la caractérisation.

L'étude de la photoréponse pour des films déposés sur un substrat permettra d'identifier le mécanisme précis qui intervient lorsque la jonction est illuminée. Ainsi, nous serons en mesure de comprendre les paramètres qui influencent l'amplitude du photovoltage et nous pourrions déterminer les conditions dans lesquelles cette contribution pourrait perturber la validité de notre modèle, dans le cas des films sur substrat.

5.4 Article 2 - Photothermoelectric Effects in Single-Walled Carbon Nanotube Films: Reinterpreting Scanning Photocurrent Experiments

Benoit C. St-Antoine,[†] David Ménard,[†] and Richard Martel[‡]

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)

[†]Department of Engineering Physics, École Polytechnique de Montréal, Montréal QC H3C 3A7, Canada

[‡]Department of Chemistry, Université de Montréal, Montréal QC H3T 1J4, Canada

5.4.1 Table of contents

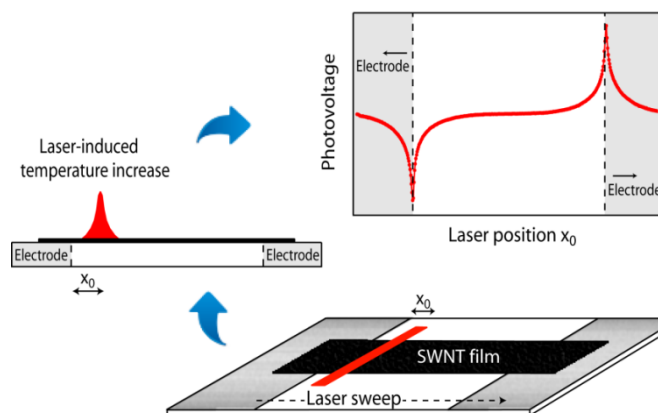


Figure 5-7: Illustration of table of contents

This work demonstrates that the position-dependent photoresponse of SWNT films deposited on a glass substrate arises mainly from photothermoelectric effects.

5.4.2 Abstract

We revisit the mechanism leading to the photoresponse of locally illuminated single-walled carbon nanotube (SWNT) films deposited on substrates. Our study examines the impact of multiple device parameters and provides many evidences that the position-dependent photocurrent is dominated by photothermoelectric effects. The photoresponse arises from the temperature variations at the metal–nanotube film interfaces, where mismatches of the Seebeck coefficients are measured. Our work also stresses the impact of the substrates, electrode materials and post-thermal treatments on the amplitude and dynamics of the photoresponse. The knowledge gained should guide the future development of photothermoelectric devices and detectors based on SWNTs.

5.4.3 Introduction: Two mechanisms to explain the photoresponse in SWNT films

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) present remarkable properties for electronics and photonics such as high electronic mobility, strong optical response and excellent mechanical properties.[1] Of particular interest is the photoresponse of devices made of individual [92,93,97] and assemblies [10,100,105] of SWNTs. Numerous studies carried out on SWNT films in particular have shown promising photovoltaic or light detection properties. [10,90,108,135–137] Currently, two main mechanisms are invoked to explain the photoresponse of SWNT films. In devices based on suspended SWNT films, the photoresponse was shown to depend essentially on thermal mechanisms.[10,90,108,137,138] In contrast, for non-suspended films, the response has been generally attributed to the dissociation and subsequent diffusion of photoexcited excitons.[92,136] However, this last assignment may have to be reconsidered in the light of recent reports showing important photothermoelectric effects (PTE) in nanoscale devices deposited on substrates.[139-141] PTE should be especially considered as a mechanism to explain scanning photocurrent experiments since the local heating induced by the illumination at an interface between materials with different Seebeck coefficients can generate a significant photocurrent.

Here, we designed a set of experiments that aim to determine whether the photoresponse arises from the electronic diffusion of photoexcited carriers, from thermal effects, or from both simultaneously. Our results reveal that thermal effects largely dominate the local photoconductivity of SWNT films on glass substrates. We also found that the amplitude of the photoresponse can be optimized by controlling the temperature increase at the contacts and the Seebeck coefficients of the electrodes. We finally argue that the dominant effect leading to the scanning photocurrent responses in most SWNT devices should be revisited.

5.4.4 Background

Scanning photocurrent (PC) measurements (photoresponse with local illumination) have provided useful insights into the photoconductivity mechanisms of nanoscale devices. Using this technique on individual SWNTs,[96,97] silicon nanowires [142] and single layer graphene, [141,143] large photocurrent enhancements near the contacts have been observed, presumably due to the strength of the electric field in that region. Scanning photocurrent studies were also carried out on SWNT films deposited on glass substrates.[105–107] The photocurrent measurements, performed without gating, have shown a strong photoresponse enhancement at the nanotubes/electrode junctions with a sign inversion at the center between the two electrodes. In these studies, and in others carried on multi-walled carbon nanotubes films [144] and reduced graphene oxide sheets,[145] the photoresponse was ascribed to the diffusion of photoexcited carriers, which is constrained by the Schottky barriers at the contacts.

In contrast to the above mechanism, recent photocurrent studies have shown that the position-dependent photoresponse could be consistently explained by a mechanism based on photothermoelectric effects. For examples, PTE were observed at the contacts of vanadium dioxide nanowires,[139] of graphene [141] or at the junction between single layer and bilayer graphene.[140] Thermoelectric contributions have also been identified recently in the transport properties of graphene devices.[146] In another report, a slow contribution in the photoresponse of multi-walled carbon nanotube films was attributed to a thermal effect, named a heterodimension effect,[132] which is similar to PTE. The importance of PTE has yet to be assessed for the case of SWNT films deposited on substrates that dissipate effectively the heat induced by the laser excitation.

5.4.5 Experimental details

Films of SWNTs were prepared as follows. Purification of laser ablation nanotubes (diameters between 1.1 and 1.6 nm) was first achieved by reflux in boiling nitric acid for 4 h. The nanotubes were subsequently washed in hot water for 1 h and dispersed in a sodium cholate solution (1%) by sonication in a bath for 30 min, in a cup horn for 10 min, and once more in a bath for 30 min. The solution was centrifuged at 5000g (1 h) and the SWNTs were assembled into films by vacuum filtration of the supernatant on a nitrocellulose membrane with pore diameter of 0.22 μm . This method produces optically homogeneous SWNT films.[125] The filter was deposited face down on the device structure and dissolved in acetone (~ 20 min). The SWNT film was finally rinsed with isopropyl alcohol and dried in air. Strips of films of various thicknesses (280 nm, 30 nm and 4 nm as measured with atomic force microscopy) were deposited on top of electrodes (bismuth, antimony or palladium) previously patterned on glass substrates. Using a shadow mask, two sets of electrodes were defined by evaporating roughly 40 nm of bismuth (or antimony) in a molecular beam epitaxy chamber. Palladium (30 nm) was deposited using e-beam evaporation on a thin (~ 1 nm) titanium layer.

The PTE measurements were carried out at room temperature both at ambient pressure and in vacuum ($\sim 10^{-7}$ Torr.) using a 685 nm Lasiris MFL laser diode mounted on a mobile platform. The laser beam has the shape of a long and narrow line (width of ~ 200 μm , length of ~ 18 mm) and provides a relatively constant intensity (~ 4 mW/mm²). The MFL laser was used for photovoltage (photocurrent) profiling, by sweeping the laser line across the film from one electrode to another with its orientation kept parallel to the edge of the electrode. The photovoltage (PV) setup consists of a voltage preamplifier (DL Instruments) equipped with a 3 Hz low-pass filter and connected to a source-measure unit (Keithley 2400). Transient responses were measured using a digital oscilloscope with a 1 kHz low-pass filter. PC was acquired in a similar setup but with a current preamplifier.

5.4.6 Scanning photoresponse

Figure 5-8a illustrates the position-dependent PV and PC of a 280 nm thick SWNT film deposited on a 1 mm thick glass substrate. The photoresponses of the film were acquired by scanning the laser beam position between the electrodes. Profiles are scaled so that both curves

are superposed. The ratio between the PV and the PC at all positions is constant and corresponds to the film resistance (i.e. 1450 ohm). Here, the PV is defined as the voltage difference ($V_{\text{left}} - V_{\text{right}}$) induced by the illumination in an open circuit. The PC, measured without bias, is positive when the current flows in the SWNT film from right to left. The data in Fig. 5-8a reproduce the main characteristics previously reported for SWNT films,[105–107] MWNT films [132,144] and reduced graphene oxide sheets.[145] That is, the photoresponse (here both PV and PC) is significantly enhanced at the nanotubes/electrode interfaces and reverses sign as the laser crosses the center of the gap between the electrodes.

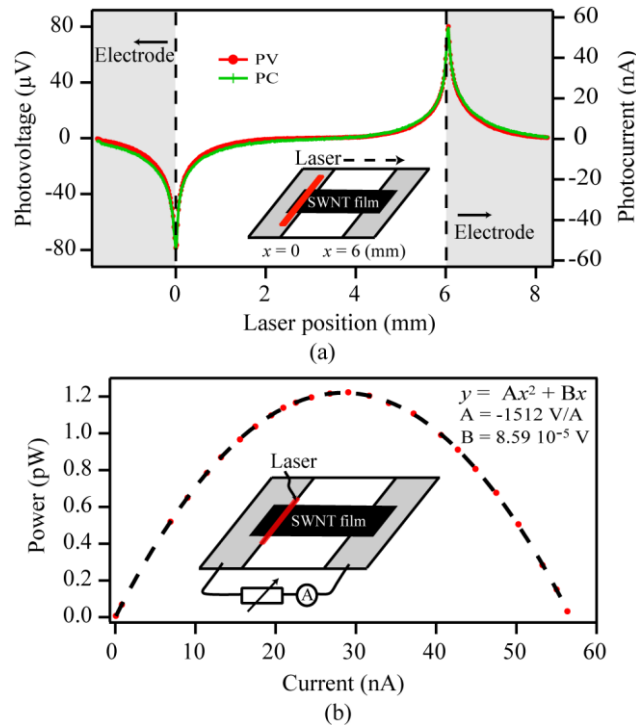


Figure 5-8: (a) Photovoltage and photocurrent profiles of a 280 nm thick SWNT film on a glass substrate measured as a function of the laser position relative to the edge of the left electrode. (b) Power dissipated in a resistance placed in series with the illuminated film as a function of the photocurrent. The dash line is a second order polynomial fit to the data (red dots).

The photoresponse was also investigated using a variable resistive load electrically connected to the SWNT film. For this experiment, the laser beam was located close to the nanotubes/electrode. As shown in Fig. 5-8b, the power dissipated in the resistance is accurately fitted with a 2nd order polynomial, exhibiting a maximum of 1.2 pW for a load corresponding approximately to the

resistance of the film. A fill factor of 0.25 was calculated from the ratio between the maximum power (P_{\max}) and the product of the short-circuit PC and the open-circuit PV. The quadratic dependency and the fill factor of 0.25 are clear evidences that the SWNT film behaves like a photovoltaic device with an internal resistance of 1450 ohm and a linear current-voltage characteristic under illumination.

As shown in Fig. 5-8, the photoresponse of SWNT films can be equally well assessed by measuring either the PC or the PV. While PC profiles are more commonly reported in literature, we will present hereafter only PV profiles. In contrast to the PC, the PV is independent of the film resistance, which allows different films to be directly compared.

5.4.7 Evidences of thermal mechanisms

Evidences of thermoelectric mechanisms being at the origin the PV have been investigated in a series of experiments and the results are presented in Fig. 5-9. Unless specified otherwise, the experiments were undertaken in ambient conditions on 30 nm thick SWNT films deposited on glass substrates (1 mm thick) and contacted with palladium electrodes. The results can be understood using an analogous circuit consisting of a thermocouple, in which the junctions correspond to the nanotubes/electrode interfaces. Within this model, the PV response induced by an illumination at position x_0 is given by equation 5-4, as the product of the difference between the temperatures of the left and right junctions $T_L(x_0) - T_R(x_0)$ and the difference of the Seebeck coefficients between the electrodes and the SWNTs ($S_{El} - S_{SWNTs}$). In the following, this model is tested using different SWNT film devices.

$$PV(x_0) = [T_L(x_0) - T_R(x_0)][S_{El} - S_{SWNTs}], \quad (5-4)$$

Figure 5-9a shows the PV profiles measured for films of various lengths. The shape of the PV is essentially similar for all lengths, but the amplitude of the peaks decreases for shorter films (electrode separations of 0.4 and 0.8 mm). Indeed, as the electrode separation is reduced, the laser beam, even when located on one nanotubes/electrode junction, is likely to heat both junctions. The first term in equation 5-4 is thus reduced, which leads to smaller maximum PV amplitudes. For longer films, this effect becomes negligible and the PV peaks, for which only one junction is heated, achieves a maximal value ($\sim 30 \mu V$ for palladium contacts as shown in Fig. 5-9a). Note

that this constant value for the PV amplitude is fully consistent with a previous observation, in which the PC peaks were found to decrease with the length of the film and to scale linearly with the electrical conductance for electrodes of a given material.[147]

We next consider the PV dependency on the thickness of the SWNT film. As shown in Fig. 5-9b, thicker films, characterized by a larger optical absorption, produce a higher PV. However, the amplitude does not appear to be directly proportional to the optical absorption of the film. The amplitude of the peaks for a 4 nm thick film (with an optical transmission of 99% and thus an optical absorption equal or inferior to 1%) is only four times smaller than the amplitude of a film that is 70 times thicker (optical transmission of 19%). Assuming that the number of photoexcited carriers is proportional to the optical absorption, one would expect a more contrasted PV response between the thick and the thin samples. On the contrary, the nonlinear response is consistent with a thermal mechanism in which the PV depends mainly on the temperature elevation of nanotubes at the junction with the electrodes. For instance, in very thin films, the heating of the electrodes could provide a significant contribution, as it appears to be the case for single layer graphene.[141]

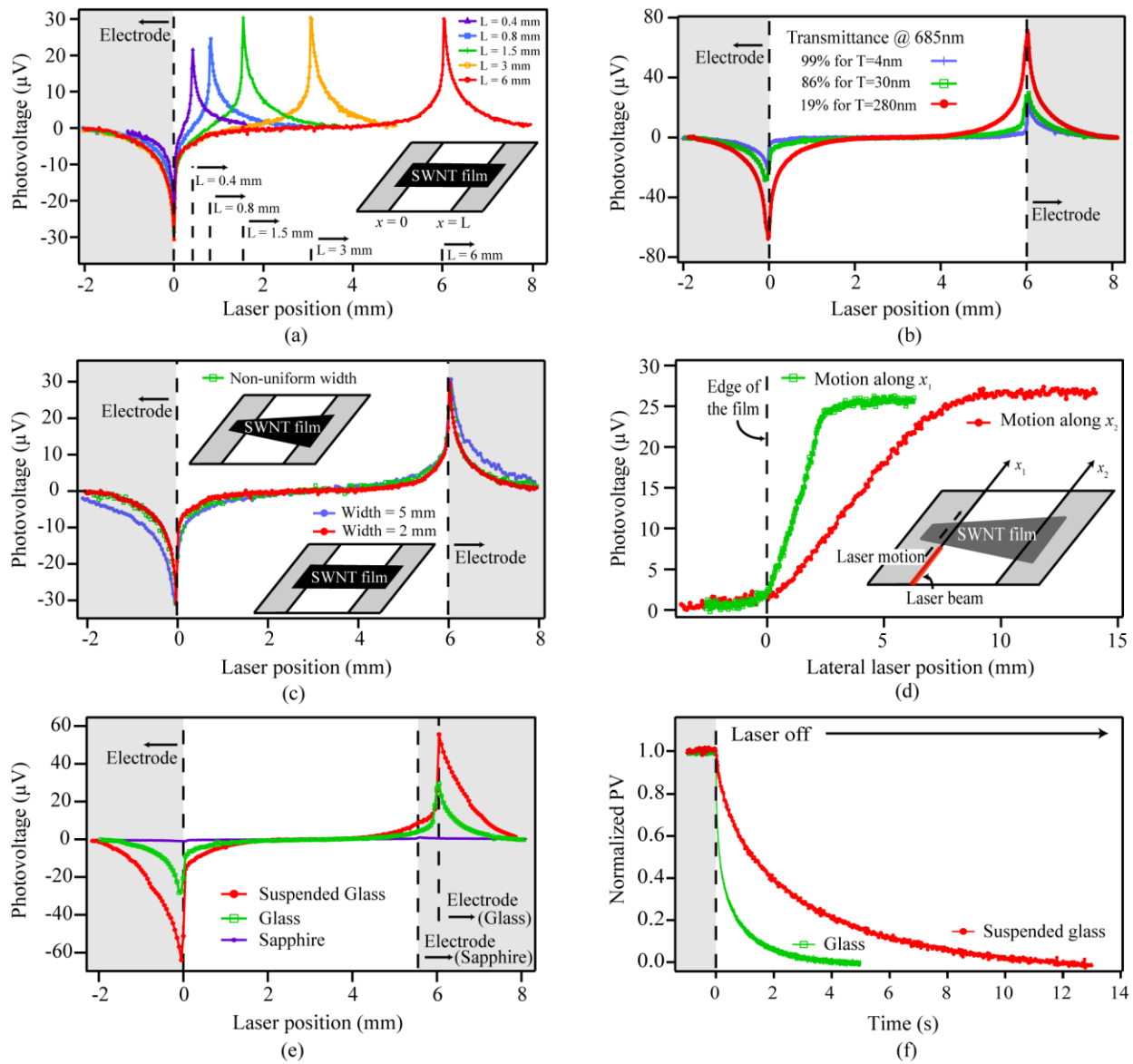


Figure 5-9: Photovoltage profiles as a function of the laser beam position relative to the edge of the left electrode for SWNT films having different (a) lengths, (b) thicknesses, and (c) widths and supported on different (e) substrates. (d) Evolution of the PV for motions of the laser beam along the left (green) and right (red) nanotubes/electrode junctions. The direction of the scan is shown in the caption. (f) Dynamic response of the PV for a SWNT film deposited on a glass slide, which was suspended (red) or supported (green) on a copper block.

It is expected for thermocouples that changing the width of the junctions should not impact the PV of the circuit. To test this, films having roughly uniform widths ($W = 2$ mm and $W = 5$ mm)

as well as one with a trapezoidal shape ($W = 2.1$ mm at the left junction and $W = 8.9$ mm at the right one) were prepared. The analogy with the thermocouple is adequate here due to the uniformity of the laser beam, which generates a constant temperature elevation across the junction. As shown in Fig. 5-9c, despite the geometrical differences between the structures, nearly identical PV profiles were measured. Again, these responses would be hard to reconcile using a photoexcitation mechanism for which PV peaks of different amplitudes should be measured in a trapezoidal film. Thus, this structure shows unambiguously that the PV response is dominated by photothermoelectric effects.

The trapezoidal film was further characterized by measuring the evolution of the PV when moving the laser beam along the nanotubes/electrode junction, corresponding to a beam illuminating progressively a larger section of the junction. The PV in Fig. 5-9d, which is very weak when the laser is not illuminating the film ($x_1 < 0$ mm or $x_2 < 0$ mm), increases and reaches a constant value as the entire junction is illuminated. The increase is roughly linear along both axes (left and right nanotubes/electrode junctions), but the slopes are different. The thermocouple analogy explains again nicely the linear increase observed in Fig. 5-9d. When only half of the junction is illuminated, the temperature is not uniform across the junction and the system acts roughly as two thermocouples in parallel. Only one is heated by the laser while the second is a constant resistance that shorts the circuit. As a consequence, the PV for this system is only half of what would be measured if the entire junction was illuminated. The consistency of this interpretation is further verified by observing that the slope measured in Fig. 5-9d is inversely proportional to the width of the junction.

The significant differences between the photoresponse of suspended (see Fig. 2a of ref. [138]) and non-suspended (Fig. 5-8a) SWNT films suggest that the substrates impact considerably the PV response, as it is shown in Fig. 5-9e. The PV of 30 nm thick SWNT films is depressed when substituting the glass substrate by one made of sapphire of the same thickness (1mm), but increases when the glass substrate is only held at its edges, rather than being deposited on a copper block (and thus, being fully supported on its entire surface). Suspending the substrate also affects the transient photoresponse, with a decay time that increases from 0.3 s to 2.2 s (shown in Fig. 5-9f). These time scales are much slower than what has been previously reported (order of

tens of ms) in suspended films.[10,108,138] Therefore, these results indicate that the heat dissipation by the substrate plays a critical role. The PV is weaker for a sapphire substrate than for a glass substrate because of its higher thermal conductance. The substrates have the same thickness, but the sapphire has a much larger thermal conductivity, $\kappa = 46 \text{ W/mK}$, compared to glass ($\kappa = \sim 1 \text{ W/mK}$). By suspending the glass substrate, we further increase the thermal impedance and thus reduce the heat sinking of the system through the substrate, which increases, as a consequence, its time response.

5.4.8 Discussion

The set of experiments presented in the previous section provides many arguments against models based on the diffusion of photoexcited carriers. Indeed, these models are inconsistent with several observations, such as: 1) the increases of the PV amplitude and decay time when the glass substrate is suspended rather than deposited on a thermal sink; 2) the decrease of the PV when substituting glass by sapphire as the substrate; 3) the equal amplitude of the PV peaks associated to the junctions of different widths measured on a trapezoidal film; 4) the non-linear dependence of the PV with the film optical absorption.

On the contrary, all the data support the importance of photothermoelectric effects, which have often been overlooked in previous reports about the photoresponse of SWNT films. Assuming that the Seebeck coefficient of the films is uniform, the PTE has to arise from the differential heating of the nanotubes/electrode junctions. Also, our results suggest that the laser-induced temperature elevation is quite localized, due to the heat dissipation by the substrate. This is in contrast with the case of suspended films, for which a triangular temperature profile has to be combined with a non uniform Seebeck coefficient profile to result in a PV.[137,138]

A thermal contribution in the photoresponse was identified in ref. [105], but envisioned within the model of the diffusion of excitons toward the Schottky barrier. It was proposed that the heating could impact the photoresponse because of the increased kinetic energy of the photoexcited carriers. However such mechanism does not seem to fit the set of results presented in the last section, as already discussed.

The possibility of a thermal mechanism has also been discussed in other studies (on MWNT films and reduce graphene oxide sheet) supporting the direct photoexcitation model, but only in relation to the bolometric effect.[144,145] Indeed, the importance of the bolometric effect has been clearly demonstrated in suspended SWNT films.[10] However, for non-suspended films, the bolometric effect is strongly suppressed by the underlying substrate, which acts as an effective thermal sink, and is inconsistent with the observed features of the position-dependent photocurrent.[105–107] In any case, the bolometric effect should be distinguished from the PTE, as the former is passive and cannot produce a PC without bias.

In other reports, the impact of the heating induced by the illumination was argued to be negligible due to the low intensity of the radiation (in the visible).[104,107] This claim is clearly inconsistent with our results. Due to the potentially large Seebeck coefficients of SWNT films (reported to span from $-87 \mu\text{V/K}$ to $70 \mu\text{V/K}$),[90] PTE can dominate the photoresponse even if the temperature elevations are small (of around 1 degree in this experiment, as explained in the next section). Thus, PTE is not limited to experiments using high intensity lasers. Furthermore, in experiments carried out using glass substrates, the low thermal conductivity of the substrate results in an enhancement of the temperature elevation.

In conventional semiconductors, the dynamic of the photoconductivity is a strong indication of the nature of the dominant mechanism. Direct photoexcitation is associated with fast processes while thermal effects are expected to be much slower (from milliseconds to even seconds). In the case of macroscopic SWNT films (and MWNT films), such arguments have not been used because it was argued that their slow photoresponse could originate from the low carrier mobility.[107,144] However, our experiments with different substrates demonstrate that the rise time is clearly linked to the rate of heat dissipation by the substrate.

Based on our results, we believe that other mechanisms leading to SWNT photoresponse, for example through the diffusion of photoexcited carriers, could be investigated, provided that thermal contributions are minimized. This could be achieved for instance using uniform illumination or very short device structures.

5.4.9 Perspectives: Tailoring the PTE

Once the mechanisms of photoresponse of SWNT films have been established, different routes can be explored to tailor the effect. A first attempt was to modify the nature of the contacts. As shown in Fig. 5-10a, a large PV (with peaks of 50 μV) was measured for bismuth electrodes, while a much weaker photoresponse (inferior to 1 μV) was found for electrodes made of antimony. The Seebeck coefficients of these materials, reported in the legend of Fig. 5-10a, were measured separately on layers of the same thickness as the one used in the PV experiments (see details in the Electronic Supplementary Material (ESM)). Not surprisingly, the Seebeck coefficient of the contacts constitutes an efficient way of controlling the amplitude of the PV. The data in Fig 5-10a further confirm the validity of Eq. 5-4, since the amplitude of the PV for the three materials tested is proportional to the difference of Seebeck coefficients between the electrodes and the SWNTs (the purified SWNTs under ambient conditions exhibit a value ~ 30 $\mu\text{V/K}$). Equation 5-4 also provides an estimate for the temperature elevation induced by the laser beam, of around 1 degree. It is worth mentioning that the measured PV is not linked to the difference between the work functions, Φ , of the electrodes (here $\Phi_{\text{Pd}} > \Phi_{\text{Sb}} > \Phi_{\text{Bi}}$) and the nanotubes, which would be the case if the photoexcitation mechanism was effective.

We also considered the possibility of directly modifying the Seebeck coefficient of the SWNT film. As reported before, the positive Seebeck coefficient of the SWNTs (under ambient conditions) can be shifted to negative values by thermal annealing [74] or by chemical doping with an n-doping polymer.[90] Both strategies were implemented and led to an inversion of the PV profile (shown respectively in Fig. 5-10b and in Fig. S-1 in the ESM). After a 1 hour annealing at 355 $^{\circ}\text{C}$, the PV profile measured in vacuum became a mirror image of the initial one. From the amplitude of PV measured before and after the annealing treatment, one can infer that the difference of Seebeck coefficients has remained roughly constant but with opposite signs. Thus, for the annealed film, we can expect a Seebeck coefficient of approximately -40 $\mu\text{V/K}$. This estimate is of the same order as values reported for annealed SWNT films.[74] Note that the amplitudes appear smaller in vacuum than in air because of the absorption (more than 50%) of the laser beam by the windows of the vacuum chamber.

Finally, we modified the profile of the photoresponse by assembling junctions between SWNT films of different thicknesses. To this end, a 4 nm thick film was first deposited on a glass slide to connect both electrodes. Then, a smaller strip 280 nm thick was deposited in the central region of the gap. The position of the thicker film appears clearly on the PV profile (Fig. 5-10c), with sharp peaks at its edges after the thermal annealing (30 min at 350 °C). These peaks are indicative of a change in the local Seebeck coefficient.

In the literature, a similar PTE effect has been reported when photoexciting the interface junction between monolayer and bilayer graphene.[140] The non-uniform Seebeck coefficient was ascribed to the difference in the density of states, between single layer and bilayer graphene. This explanation is unsatisfactory here because a SWNT film does not constitute a crystal with delocalized states over the entire film. Instead, we propose that the variations of the Seebeck coefficient originate from a difference of doping, caused by the slower thermal desorption of air doping species in the thick film region. It is worth pointing out that the difference in Seebeck coefficients at the thin/thick film transition is much smaller than the one at the nanotubes/electrode junction and that the amplitude is nevertheless comparable because of the higher temperature elevation at the thin/thick film interface junction.

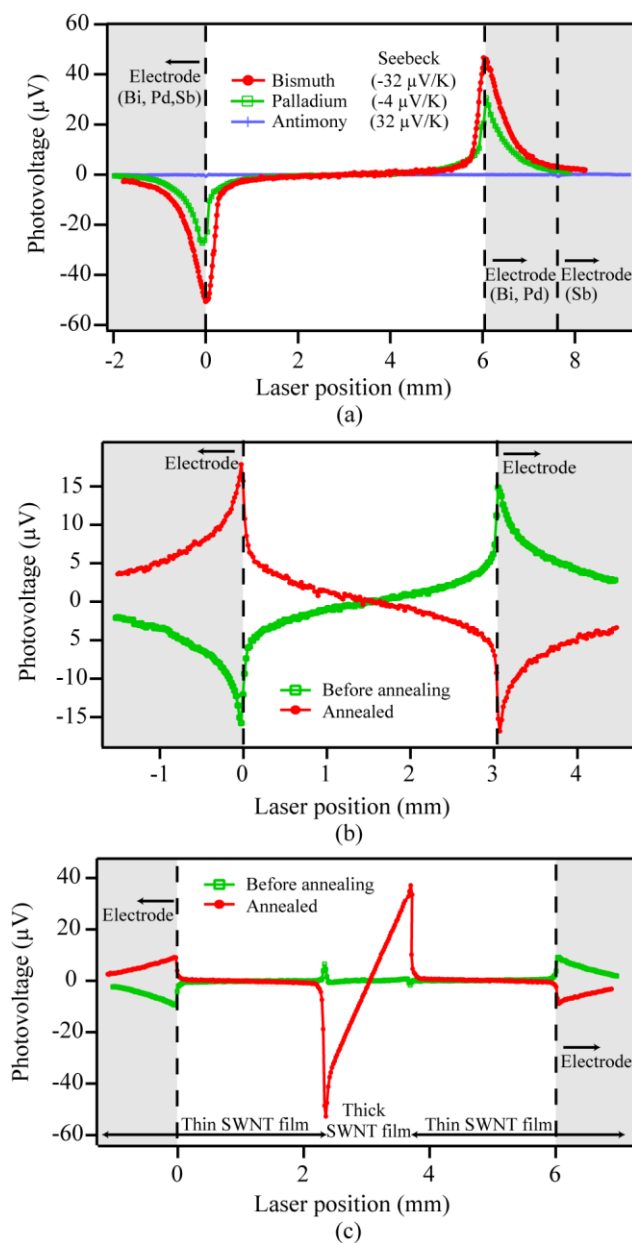


Figure 5-10: (a) PV profiles measured on SWNT films contacted with different electrode materials (bismuth, palladium and antimony) on glass. (b) and (c) PV profiles with palladium contacts measured in vacuum before (green) and after (red) thermal annealing. The device consists of a SWNT film with a thickness of 30 nm in (b) and of a two layer SWNT film (4 nm on the edge and 280 nm at the center) in (c).

The scanning photoresponse measurements of SWNT films deposited on substrates were investigated in a series of experiments. Our data are inconsistent with the current model based on the diffusion of photocarriers through Schottky barriers and rather support a photoresponse arising from photothermoelectric effects. We demonstrated that the photoresponse is generated by the differential heating of the nanotubes/electrode junctions and that the difference of Seebeck coefficient (not work function) between both constituents dominates its amplitude. The supporting substrate also plays a critical role in both the amplitude and dynamic of the PV response. Substrates like glass, characterized by a low thermal conductivity, can enhance significantly the photoresponse by reducing the thermal coupling of the film with the environment. In contrast, Si/SiO₂ substrates have good thermal conductivity and thus lower signals are expected. Similar experimental results on other systems, such as reduced graphene oxide sheets, might need to be reconsidered in light of the current interpretation. Finally, we show that the photoresponse of SWNT films can be engineered by a proper choice of electrodes, substrates and thermal treatments. Our work provides guidance to maximize (or suppress) the PV response in SWNT devices and help advances toward light harvesting and detector applications.

5.4.10 Acknowledgements

The authors are grateful to B. Simard (National Research Council) for the generous donation of the laser ablation nanotubes and to P. Lavoie for his assistance in the deposition of bismuth and antimony. We also acknowledge technical support from the Central Facilities at École Polytechnique and Université de Montréal. This project was financially supported by grants from Canada Research Chair (CRC), Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Fonds Québécois de Recherche en Nature et Technologies (FQRNT).

5.4.11 Electronic Supplementary Material

Details of the PV measurements performed on polyethylene imine (PEI) doped SWNT films and the Seebeck coefficient characterization are available in the online version of this article at <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-011-0186-x> and is accessed free of charge.

5.4.12 References

- [1] Avouris, Ph.; Martel, R. Progress in carbon nanotube electronics and photonics. *MRS Bull.* **2011**, *35*, 306–313.
- [92] Freitag, M.; Martin, Y.; Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, Ph. Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1067–1071.
- [93] Sfeir, M.Y.; Misewich, J.A.; Rosenblatt, S.; Wu, Y.; Voisin, C.; Yan, H.; Berciaud, S.; Heinz, T.F.; Chandra, B.; Caldwell et al. Infrared spectra of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes: Testing the scaling of transition energies for large diameter nanotubes. *Phys. Rev. B*, **2010**, *82*, 195424.
- [97] Balasubramanian, K.; Burghard, M.; Kern, K.; Scolari, M.; Mews, A. Photocurrent imaging of charge transport barriers in carbon nanotube devices. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 507–510.
- [10] Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A.; Haddon, R. C. Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science*, **2006**, *312*, 413–416.
- [105] Lu, S.; Panchapakesan, B. Photoconductivity in single wall carbon nanotube sheets. *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 1843–1850.
- [100] Matsuoka, Y.; Fujiwara, A.; Ogawa, N.; Miyano, K.; Kataura, H.; Maniwa, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. Temperature dependence of photoconductivity at 0.7 eV in single-wall carbon nanotube films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2003**, *4*, 47–50.
- [108] Lu, R.; Li, Z.; Xu, G.; Wu, J. Z. Suspending single-wall carbon nanotube thin film infrared bolometers on microchannels. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163110.
- [135] Li, Z.; Kunets, V. P.; Saini, V.; Xu, Y.; Dervishi, E.; Salamo, G. J.; Biris, A. R.; Biris, A. S. Light-harvesting using high density p-type single wall carbon nanotube/n-type silicon heterojunctions. *ACS Nano*, **2009**, *3*, 1407–1414.
- [136] Bindl, D. J.; Wu, M.-Y.; Prehn, F. C.; Arnold, M. S. Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 455–460.
- [137] St-Antoine, B. C.; Ménard, D.; Martel, R. Single-walled carbon nanotube thermopile for broadband light detection. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 609–613.
- [90] Hu, C.; Liu, C.; Chen, L.; Meng, C.; Fan, S. A demo opto-electronic power source based on single-walled carbon nanotube sheets. *ACS Nano*, **2010**, *4*, 4701–4706.
- [138] St-Antoine, B. C.; Ménard, D.; Martel, R. Position sensitive photothermoelectric effect in suspended single-walled carbon nanotube films. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3503–3508.
- [139] Varghese, B.; Tamang, R.; Tok, E. S.; Mhaisalkar, S. G.; Sow, C. H. Photothermoelectric effects in localized photocurrent of individual VO₂ nanowires. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 15149–15156.

- [140] Xu, X.; Gabor, N. M.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; McEuen, P. L. Photo-thermoelectric effect at a graphene interface junction. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 562–566.
- [141] Park, J.; Ahn, Y. H.; Ruiz-Vargas, C. Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1742–1746.
- [96] Freitag, M.; Tsang, J. C.; Bol, A.; Yuan, D.; Liu, J.; Avouris, Ph. Imaging of the Schottky barriers and charge depletion in carbon nanotube transistors. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2037–2042.
- [142] Ahn, Y.; Dunning, J.; Park, J. Scanning photocurrent imaging and electronic band studies in silicon nanowire field effect transistors. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1367–1370.
- [143] Mueller, T.; Xia, F.; Freitag, M.; Tsang, J.; Avouris, Ph. Role of contacts in graphene transistors: A scanning photocurrent study. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 245430.
- [106] Liu, Y.; Lu, S.; Panchapakesan, B. Alignment enhanced photoconductivity in single wall carbon nanotube films. *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 035203.
- [107] Merchant, C. A.; Marković, N. Effects of diffusion on photocurrent generation in single-walled carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 243510.
- [144] Sarker, B. K.; Arif, M.; Stokes, P.; Khondaker, S. I. Diffusion mediated photoconduction in multiwalled carbon nanotube films. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 074307.
- [145] Ghosh, S.; Sarker, B. K.; Chunder, A.; Zhai, L.; Khondaker, S. I. Position dependent photodetector from large area reduced graphene oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 163109.
- [146] Grosse, K. L.; Bae, M.-H.; Lian, F.; Pop, E.; King, W. P. Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene–metal contacts. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 287–290.
- [132] Sun, J.-L.; Xu, J.; Zhu, J.-L.; Li, B. Disordered multiwalled carbon nanotube mat for light spot position detecting. *Appl. Phys. A–Mater.* **2008**, *91*, 229–233.
- [125] Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F. et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, **2004**, *305*, 1273–1276.
- [147] Merchant, C. A.; Marković, N. The photoresponse of spray-coated and free-standing carbon nanotube films with Schottky contacts. *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 175202.
- [104] Lien, D.-H.; Hsu, W.-K.; Zan, H.-W.; Tai, N.-H.; Tsai, C.-H. Photocurrent amplification at carbon nanotube–metal contacts. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 98–103.
- [74] Bradley, K.; Jhi, S.-H.; Collins, P. G.; Hone, J.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. Is the intrinsic thermoelectric power of carbon nanotubes positive? *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4361–4364.

5.5 Conclusions

Nous avons montré que la photoréponse de films suspendus avec une illumination locale était dominée par des effets photo-thermoélectriques. Un mécanisme similaire a été proposé pour expliquer la photoréponse qui découle de l'illumination d'une jonction nanotube-électrode. Toutefois, l'amplitude de cette dernière est généralement inférieure à la première. Ceci est particulièrement vrai lorsque le substrat sur lequel est déposé le film diffuse efficacement la chaleur. Nous avons ainsi vérifié que le PV était dominé par une composante thermoélectrique, ce qui est en accord avec le modèle développé au chapitre 3. Bien que le modèle néglige l'effet des contacts, celui-ci était adéquat en raison de la bonne conductivité thermique du substrat. Nous nous attendons cependant à ce que des déviations soient observées pour des substrats qui ne respectent pas cette condition.

CHAPITRE 6 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES PAR BALAYAGE DU PHOTOVOLTAGE

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons explorer les possibilités offertes par le balayage du photovoltage (PV) lorsqu'utilisé pour caractériser le coefficient Seebeck local. Cette caractérisation est avantageuse puisqu'elle peut aider à quantifier le profil de dopants, étant donné le lien étroit entre l'état du dopage local et le coefficient Seebeck.[148] Nous étudierons d'abord l'évolution du coefficient Seebeck d'un film suspendu lors de sa désorption progressive réalisée au moyen de recuits par courant d'intensités croissantes. Cette approche présente plusieurs avantages. Pour un recuit par courant, le chauffage se limite essentiellement à la région suspendue, ce qui permet un refroidissement rapide du système lorsque le courant n'est plus appliqué. Ainsi, on réduit le temps d'attente pendant lequel le système pourrait évoluer. De plus, le système ainsi chauffé peut atteindre des températures élevées,[27] mais maintenues seulement pendant des temps courts. Finalement, la caractérisation s'effectue *in situ* sur un même échantillon et sans avoir à exposer le film à l'air ambiant entre chacune des étapes.

Notons que les nanotubes de carbone, étant donné leur excellente stabilité thermique,[149]¹³ conviennent à ce genre d'étude. Un grand nombre d'espèces dopantes peuvent être désorbées au moyen d'un recuit sous vide. Les recuits sont particulièrement utiles, compte tenu de la grande porosité des films de nanotubes et des effets importants de dopage liés à l'adsorption d'espèces gazeuses (voir section 2.2.3.3).

¹³ Des travaux expérimentaux ont montré que les nanotubes de carbone multiparois pouvaient résister jusqu'à des températures d'environ 3200 K sous vide.

6.2 Méthodologie

Des films suspendus, d'une épaisseur d'environ 450 nm, ont été préparés dans la configuration présentée à la figure 4-2b, avec un espacement entre les électrodes de 2,6 mm. Notons qu'en raison de leur épaisseur importante, ces films ont pu être suspendus sans utiliser de séchage supercritique. Ces échantillons ont été placés à l'intérieur de la station cryogénique *Lakeshore* présentée à la figure 4-6b. Deux unités source-mètre (*Keithley* 2400) ont été utilisées pour les mesures de température. Une troisième unité, placée après un préamplificateur, a servi à mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes. Ces appareils étaient contrôlés au moyen d'un programme fonctionnant sur *Labview*. Le programme gérait également le déplacement du faisceau laser au moyen d'une plateforme mobile couplée à un moteur.

Le photovoltage des films suspendus a été caractérisé au moyen d'un faisceau laser (685 nm de longueur d'onde) ayant la forme d'une mince ligne d'environ 200 μm de largeur, dont les caractéristiques ont été présentées dans les travaux du chapitre 5. Le PV a été mesuré en fonction de la position du faisceau laser relativement à l'extrémité gauche de la tranchée et avec les mêmes conventions que précédemment, c'est-à-dire que le PV est positif si le potentiel de l'électrode de gauche est supérieur à celui de l'électrode de droite. De plus, le PV correspond à la différence de potentiel entre les états allumés (avec le faisceau laser) et éteints (sans faisceau).

6.3 Résultats

La figure 6-1 représente l'évolution du PV d'un film suspendu de nanotubes lors d'une série de recuits par courant. Ces traitements consistaient à appliquer une différence de potentiel constante entre les électrodes pendant un temps généralement court. Les paramètres correspondant aux traitements effectués entre chacune des courbes de la figure 6-1 sont indiqués à l'annexe 1. Ces recuits ont été effectués ainsi, plutôt qu'à courant constant, afin d'éviter que la puissance dissipée dans le film augmente (pendant la durée d'un recuit) dans le cas d'une augmentation de la résistance électrique. En effet, notre intention était de suivre l'évolution du film après une succession de recuits qui modifieraient faiblement et progressivement l'état du film. Nous voulions donc éviter d'appliquer trop rapidement un traitement très intense qui amènerait des modifications drastiques du film.

Pour gagner en clarté, la séquence des profils de PV a été divisée en quatre parties, présentées sur la moitié gauche de la figure 6-1. Cette division permet notamment de faire ressortir des tendances distinctes. L'ordre dans lequel les profils ont été mesurés reproduit pour chacun des graphiques les couleurs de l'arc-en-ciel. Par exemple, dans la figure 6-1c, les courbes en violet, bleu, vert, jaune, orange et rouge indiquent des mesures successives. De plus, toutes les courbes qui terminent une série (en rouge) sont également reproduites dans la série suivante, mais en violet.

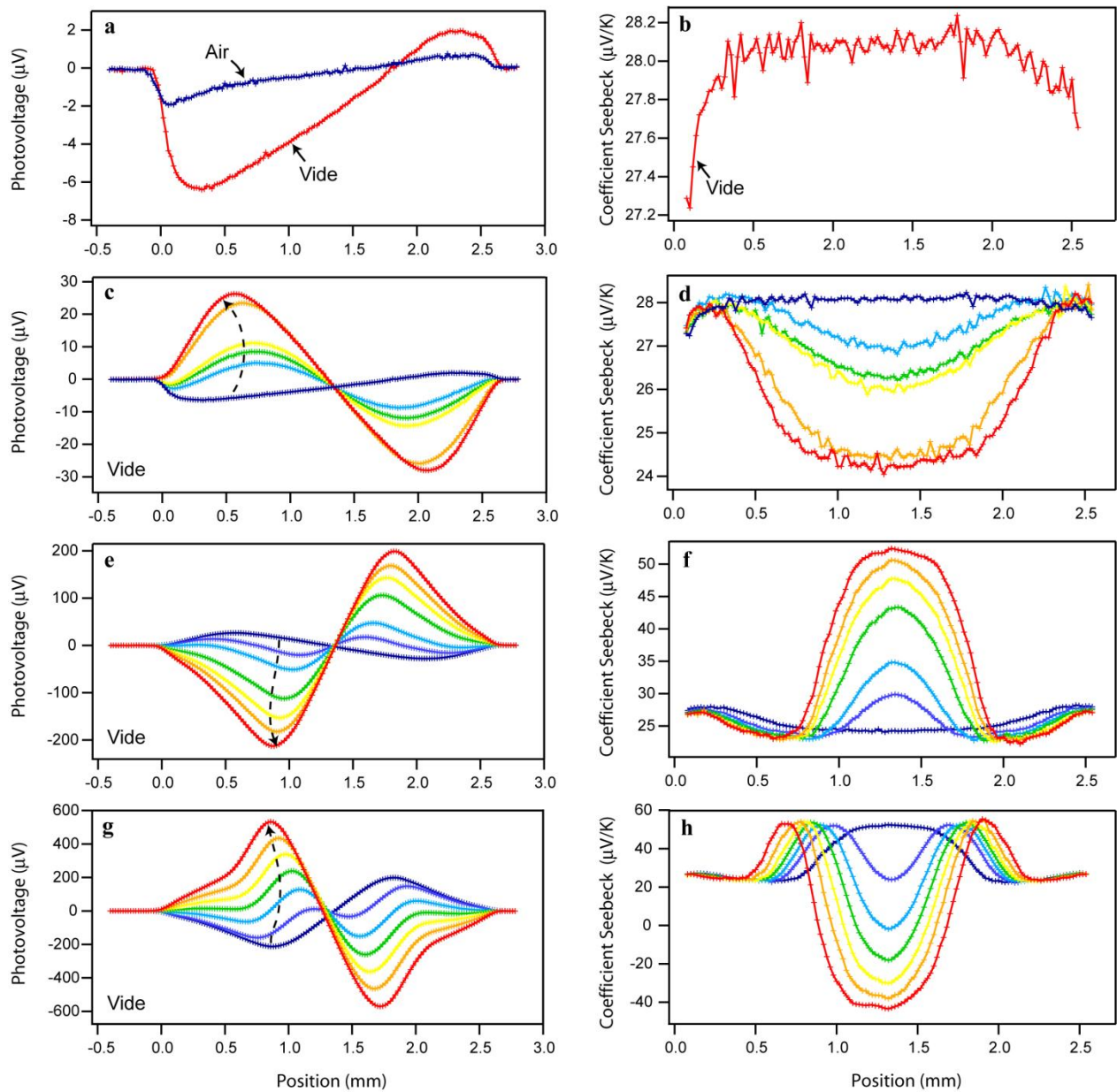


Figure 6-1 : Évolution des profils de PV et des coefficients Seebeck d'un film suspendu (longueur de 2,6 mm) après des recuits par courant d'intensités croissantes. Les courbes de PV (à gauche) ont été divisées en quatre panneaux (a), (c), (e) et (g) afin de faire ressortir les différents comportements successifs de leur évolution (du violet vers le rouge). L'ordre est représenté par une flèche en traits pointillés. Les coefficients Seebeck, présentés à droite, ont été déduits à partir du modèle présenté au chapitre 3 et des courbes correspondantes de PV.

À l'état initial, un PV non-nul a été mesuré, autant à l'air que sous vide (figure 6-1a).¹⁴ Ces profils ne sont pas fortement localisés à proximités des électrodes, ce qui laisse croire que ceux-ci sont davantage liés au caractère non-uniforme du film qu'à un effet de contact. Ces non-uniformités pourraient s'expliquer entre autres par une adsorption inégale de solvant (acétone) dans le film ou par une déformation non-symétrique du film suite au séchage. Les effets des recuits par courant à faible différence de potentiel ($\Delta V \leq 0,8$ V) sont présentés à la figure 6-1c. Ces recuits induisent une inversion des profils (le PV devient positif sur la partie gauche et négatif sur partie droite), une forte anti-symétrie et une augmentation de l'amplitude de la photoréponse. Ces effets se reproduisent dans les figures 6-1e et 6-1g, lorsque l'intensité des recuits a été augmentée ($\Delta V \leq 1,2$ V pour la figure 6-1 e, et $\Delta V \leq 1,4$ V pour la figure 6-1g). Notons que les recuits par courant ont permis d'augmenter le PV de plus de 2 ordres de grandeur relativement au PV initial.

Dans la partie droite de la figure 6-1, les variations locales du coefficient Seebeck ont pu être extraites à partir des profils de PV correspondants. Pour chaque courbe, nous disposons du coefficient Seebeck de l'ensemble du film, qui avait été également mesuré. De plus, une élévation de température moyenne de 10 K, causée par l'illumination au centre du film, a été déduite des mesures de résistance en température. Notre estimé a d'autant plus de sens qu'il résulte en des profils de coefficients Seebeck ancrés à proximité des électrodes (là où le chauffage induit par le recuit est faible), c'est-à-dire que la valeur de coefficient Seebeck reste à ces endroits relativement constante.

Dans l'état initial (figure 6-1b), le coefficient Seebeck est pratiquement constant, avec une valeur d'environ 28 $\mu\text{V/K}$. Des recuits à faible courant entraînent d'abord une diminution du coefficient Seebeck, tel que montré à la figure 6-1d. Pour des recuits intermédiaires (figure 6-1f), une remontée du coefficient Seebeck est toutefois observée, jusqu'à des valeurs supérieures à 50

¹⁴ Les différences entre les mesures de PV sous vide et à l'air peuvent s'expliquer par la présence/absence des effets de convection, dont l'importance sera discutée à la section 6.5. Notons par ailleurs qu'aucun profil de coefficient Seebeck n'a pas pu être déduit à partir du PV mesuré à l'air, en raison justement du mécanisme de convection, qui était négligé dans le modèle développé au chapitre 3.

$\mu\text{V/K}$. Finalement, pour des recuits encore plus intenses (figure 6-1h), le coefficient Seebeck diminue à nouveau, et atteint cette fois des valeurs proches de $-40 \mu\text{V/K}$.

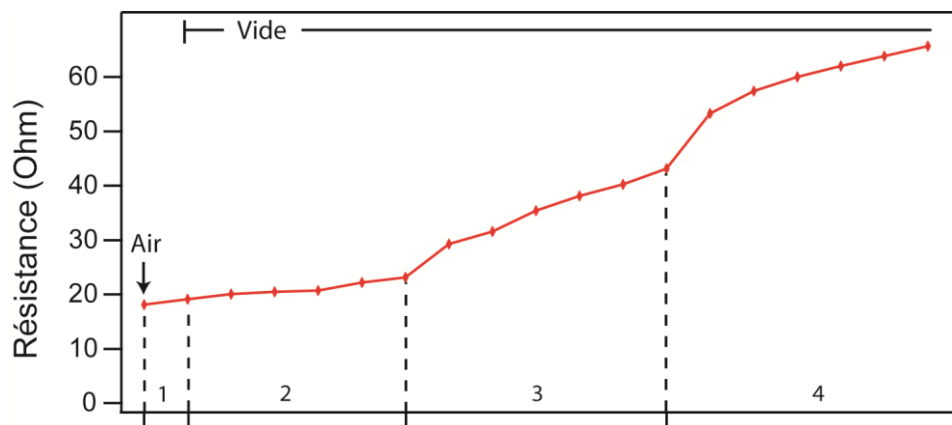


Figure 6-2 : Évolution de la résistance d'un film suspendu de nanotubes après des recuits par courant d'intensité croissante. Les données ont été séparées en quatre sections, correspondant aux différents panneaux de la figure 6-1.

Les différents recuits affectent également la résistance électrique du film, dont l'évolution est présentée à la figure 6-2. On observe une augmentation continue de la résistance. Néanmoins, les augmentations les plus importantes se retrouvent à la section 3 et au début de la section 4 du recuit, ce qui correspond aux états de PV présentés à la figure 6-1e et 6-1g.

L'effet du dioxygène sur les propriétés thermoélectriques a également été vérifié en introduisant ce gaz dans la chambre alors que le film avait été fortement recuit par courant. La figure 6-3 présente les PV mesurés et les profils de coefficient Seebeck qui ont été déduits, avant et après exposition à une atmosphère de 150 Torr de dioxygène, pendant environ 3 jours. La figure 6-4 illustre l'évolution du PV alors que le film était exposé à 150 Torr de dioxygène. Les courbes en violet, cyan, vert, orange et rouge ont été mesurées après 18 minutes, 3,5 heures, 9 heures, 30 heures et 57 heures respectivement à partir du moment où le dioxygène a été introduit.

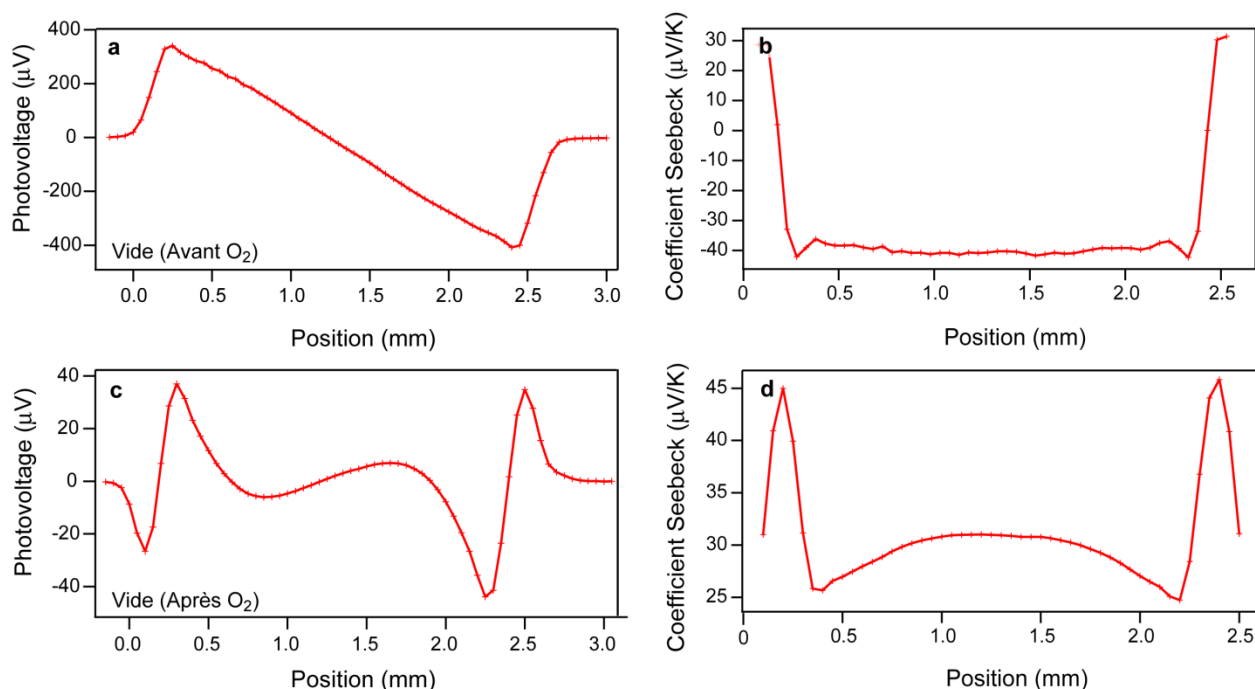


Figure 6-3 : Évolution des profils de PV et de coefficients Seebeck pour un film de nanotubes de carbone sous vide après une exposition à 150 Torr de dioxygène pendant environ trois jours. Les profils initiaux de PV et de coefficient Seebeck sont présentés aux figures (a) et (b), respectivement. En (c) et (d), les profils finaux mesurés dans une enceinte sous vide après trois jours d'exposition au dioxygène.

Avant l'introduction du dioxygène, le profil du coefficient Seebeck, présenté à la figure 6-3b, est pratiquement constant (avec une valeur d'environ $-40 \mu\text{V/K}$), sauf aux contacts, où le coefficient Seebeck augmente rapidement. Les changements observés dans les courbes de PV présentées à la figure 6-4 sont attribuées aux modifications des propriétés thermoélectriques pendant l'exposition, marquée par une diminution globale de la photoréponse. Ces changements sont d'ailleurs perceptibles après que le dioxygène eut été évacué : le coefficient Seebeck est alors redevenu positif sur l'ensemble du film avec des valeurs supérieures à $24 \mu\text{V/K}$.

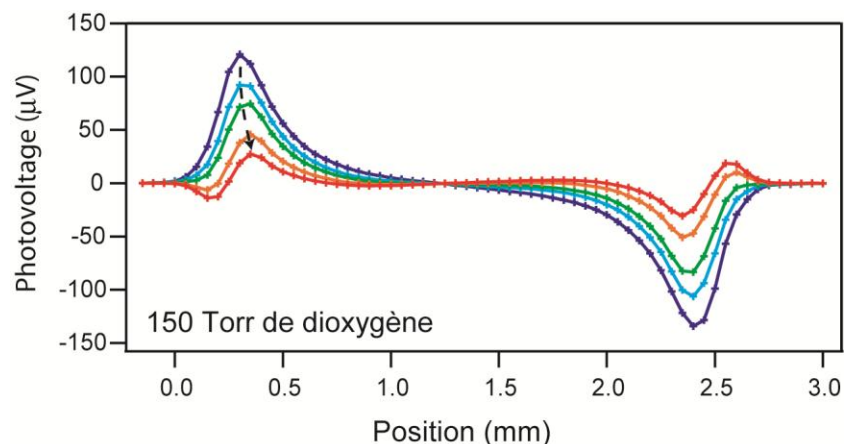


Figure 6-4 : Évolution du PV d'un film de nanotubes pendant une exposition à 150 Torr de dioxygène. Les courbes en violet, bleu, vert, orange et rouge ont été respectivement mesurées après une exposition de 18, 210, 540, 1810 et 3410 minutes. Avant l'introduction du dioxygène, le film de nanotubes se trouvait dans l'état présenté à la figure 6-3a.

6.4 Discussion

En combinant des recuits par courant d'intensités différentes avec des expositions à des gaz (dioxygène), nous avons généré toute une variété de PV (dont seule une fraction est montrée ici). Dans la suite, nous allons tenter d'interpréter l'effet de ces différents traitements à partir des variations qui ont été observées sur le coefficient Seebeck du film.

On s'attend à ce que les recuits par courant induisent un chauffage non-uniforme, lequel résulterait possiblement en la désorption d'espèces chimiques. Cette désorption s'effectuerait d'abord au centre du film. L'augmentation de l'intensité des recuits permettrait d'étendre la désorption à des régions plus larges, mais également de désorber, au centre du film, de nouvelles espèces chimiques plus fortement liées. Notons qu'un mécanisme alternatif, lié à l'électromigration de dopants pendant les traitements de recuit par courant,[150] pourrait également amener à une modification des propriétés des films. Cependant, cette hypothèse a été écartée puisqu'elle n'est ni cohérente avec la symétrie des profils de coefficients Seebeck observés à la figure 6-1, ni avec l'évolution de ces profils.

Au contraire, l'évolution des profils de coefficient Seebeck présentés à la figure 6-1 reproduit effectivement les comportements attendus selon le scénario d'une désorption progressive causée par des recuits d'intensités croissantes. Les inversions se réalisent d'abord au centre du film, puis s'étendent sur des régions plus larges. À la figure 6-1h, on constate d'ailleurs que l'effet des recuits varie selon les régions considérées, en accord avec la non-uniformité du chauffage induit par les recuits. Au centre, là où le chauffage est maximal, les recuits provoquent une chute marquée du coefficient Seebeck. À l'opposée, les recuits font augmenter le coefficient Seebeck aux régions situées à approximativement 0,5 mm des électrodes, là où le chauffage est plus faible.

La présence de trois tendances successives dans l'évolution du coefficient Seebeck (faible diminution, augmentation, et nouvelle diminution) pourrait être interprétée par la désorption d'espèces chimiques dopantes. Ces espèces sont encore inconnues, mais elles auraient pu être identifiées au moyen d'un spectromètre de masse couplé à l'enceinte sous vide. À notre avis, une telle expérience serait très prometteuse étant donné que le chauffage se limite au film suspendu, qu'il peut être très rapide et qu'il est possible de coupler ces données avec les profils de coefficients Seebeck.

Sans cet outil, il est néanmoins possible de proposer un scénario expliquant les différentes étapes de désorption. En premier lieu, nous savons que l'état initial du film est caractérisé par une carence en électrons en raison du traitement de purification à l'acide nitrique, connu pour doper P les nanotubes.[88] Un dopage résiduel subsiste malgré le reflux à l'eau (effectué après la purification) comme en témoignent les spectres d'absorption des films de nanotubes, présentés à la figure 6-5. En effet, la première transition excitonique E_{11}^S est très faible pour les films qui n'ont pas été soumis à un recuit thermique sous vide à 500°C.[151] Or, les films caractérisés dans ce chapitre n'ont fait l'objet d'aucun recuit thermique sous vide, avant les mesures de PV. En effet, le montage était peu adapté à des recuits thermiques à ces températures. Par ailleurs, les films ont été exposés à l'air ambiant, de sorte que le couple rédox eau-dioxygène induit également un dopage en trous des films de nanotubes.[87]

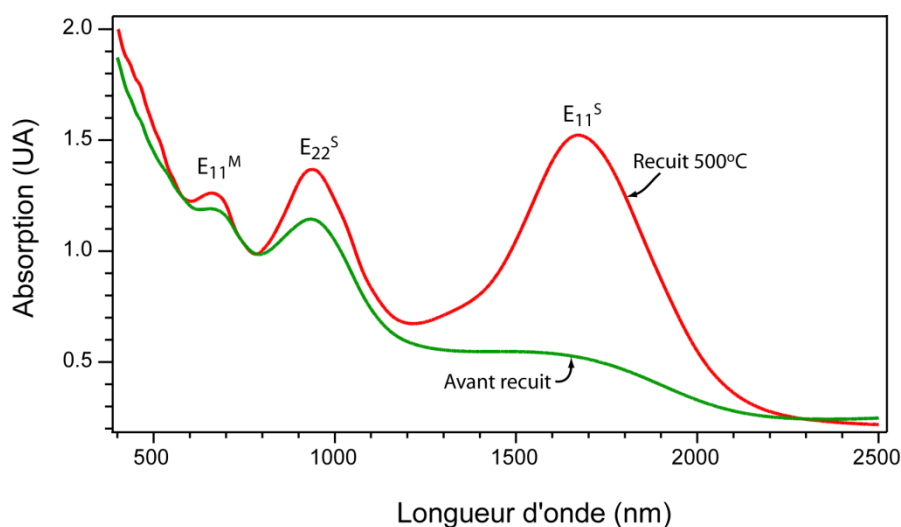


Figure 6-5 : En vert, le spectre d'absorption d'un film de nanotubes semblable à celui caractérisé dans ce chapitre. Le spectre en rouge a été obtenu après avoir soumis le film à un recuit thermique d'une heure à 500°C.

Dans ce contexte, nous proposons un scénario probable. La première diminution du coefficient Seebeck (figure 6-1d) correspond à la désorption d'un solvant volatil. On rappelle que les échantillons avaient été préalablement plongés dans un bain d'acétone afin de dissoudre la membrane de nitro-cellulose. Si l'effet de l'acétone n'a pas été rapporté dans la littérature, nous savons cependant que pour d'autres solvants, comme les alcools, les contributions sur le coefficient Seebeck sont modestes.[82] De plus, des expériences de thermodésorption sur des films de nanotubes ont montré que la désorption de l'acétone pouvait s'amorcer dès 78°C.[152]

Dans ce scénario, les deux tendances suivantes dans l'évolution du coefficient Seebeck (figure 6-1 f,h) correspondraient à une transition vers un état faiblement dopé en électrons. Il importe de réaliser que les comportements en apparence contradictoires du coefficient Seebeck (augmentation puis diminution) peuvent résulter d'un apport continu d'électrons dans le système, à condition que le coefficient Seebeck présente un maximum à un certain niveau de dopage (en trous). Les travaux présentés au chapitre 8, ainsi que l'observation dans la littérature d'une diminution du coefficient Seebeck pour des films fortement dopés à l'acide nitrique (d'environ 60 $\mu\text{V/K}$ à 25 $\mu\text{V/K}$),[78] supportent cette hypothèse. Les recuits par courant provoqueraient donc la désorption d'espèces dopantes, tels que le couple rédox eau/dioxygène et

les groupements nitriques. L'augmentation marquée de la résistance, présentée à la figure 6-2, est un argument supplémentaire en accord avec un dédopage du système. Notons que l'augmentation continue de la résistance, observée à la figure 6-2, n'est pas contradictoire avec l'obtention d'une région faiblement dopée en électrons au centre du film, en raison de la contribution des régions voisines des électrodes, où le film était encore fortement dopé.

L'influence du dioxygène est mise en évidence dans les expériences présentées aux figures 6-3 et 6-4. La figure 6-4 montre une évolution lente des propriétés de PV, se réalisant sur plusieurs jours. Après trois jours d'exposition, le profil de coefficient Seebeck devient complètement positif, ce qui est conforme avec un dopage (en trous) à cause du couple rédox eau-dioxygène. Même si nous n'avons pas introduit volontairement de molécules d'eau dans la chambre, leur présence dans la chambre n'est pas surprenante, surtout après avoir coupé le pompage pendant plusieurs jours. D'ailleurs, les parois de la chambre sont régulièrement exposées à l'air ambiant et n'avaient pas été soumises à un recuit. La cinétique très lente observée à la figure 6-4 pourrait s'expliquer par les délais nécessaires pour qu'une couche d'eau s'accumule dans les pores du film et que le transfert de charges s'opère par la réaction rédox.[153] Ainsi, nos observations sont compatibles avec l'hypothèse d'un transfert de charges par le couple rédox eau/dioxygène.

Dans la littérature, une cinétique très lente (centaines d'heures) avait également été rapportée lors de l'évolution à 300K du coefficient Seebeck de films recuits, suite à l'introduction de dioxygène.[74] Dans un modèle où le dioxygène était directement adsorbé sur les parois des nanotubes, une énergie de liaison de 5000 ± 600 K avait alors été estimée.[74] Néanmoins, comme mentionné à la section 2.2.3.3, une telle adsorption directe du dioxygène sur les parois des nanotubes n'a pu être confirmée par la suite ni théoriquement,[84,85] ni expérimentalement.[86]

Malgré l'absence d'une analyse détaillée de la chimie en cause, ces expériences démontrent la très grande sensibilité du coefficient Seebeck des nanotubes à leur environnement,¹⁵ ce qui rend sa caractérisation au moyen du PV très attrayante. Dans la prochaine section, nous montrerons comment le balayage du PV peut être utilisé pour évaluer les pertes par convection d'un film de nanotubes.

6.5 Terme dissipatif lié à la présence d'un gaz

Lors du développement du modèle thermoélectrique au chapitre 3, la diffusion de la chaleur par convection avait été négligée puisque le film était placé à l'intérieur d'une enceinte sous vide. Dans le cas où cette dernière condition n'est plus respectée, on s'attend à ce que les échanges de chaleur entre les molécules gazeuses et les nanotubes réduisent les profils de température générés par la source lumineuse, et qu'en conséquence, un PV plus faible soit mesuré. La figure 6-1a semble confirmer cette hypothèse, puisque l'amplitude du PV est environ trois fois plus faible avant d'avoir évacué l'air ambiant présent dans l'enceinte.

Une analyse plus approfondie des pertes liées à la présence de molécules gazeuses a été entreprise dans cette section afin de comprendre dans quelle mesure l'amplitude du PV est tributaire de la qualité du vide. De plus, comme les mécanismes de convection peuvent être complexes à modéliser, il apparaissait intéressant de les étudier expérimentalement en utilisant le balayage du PV comme outil de caractérisation.

Pour ce faire, nous avons mesuré le PV d'un film de nanotubes suspendu lorsque celui-ci était exposé à différentes pressions de diazote. Le diazote a été choisi, car il ne modifie pas le potentiel chimique des nanotubes.[75] Ainsi, aucune modification significative dans le PV n'a été observée pour un film qui avait été exposé temporairement à du diazote, ce qui n'est pas le cas pour le dioxygène, tel que montré aux figure 6-3a et c. D'après certains travaux, le diazote aurait un certain effet sur le coefficient Seebeck possiblement à cause de ses collisions avec les nanotubes,

¹⁵ Dans une perspective d'applications, il est possible que cette très grande sensibilité représente à la fois un avantage (seuil de détection élevé) et un désavantage (instabilité, manque de spécificité, etc.).

ce qui induit des mécanismes de diffusion supplémentaires.[81] Cependant, nous supposons que cet effet est uniforme sur l'ensemble du film et qu'en conséquence, l'azote influence le PV essentiellement à cause des modifications dans le profil de température.¹⁶

L'évolution du PV en fonction de la pression de diazote a été caractérisée par deux méthodes différentes, illustrées sur les figures 6-6a et b. D'une part, avec le faisceau laser positionné de façon à maximiser le PV, ce dernier a été mesuré (figure 6-6a) pendant qu'un flot d'azote gazeux s'écoulait dans l'enceinte. Une pression de 150 Torr a été atteinte en 20 minutes approximativement. Notons que la plage sans résultats (de 1,4 Torr à 4,8 Torr) s'explique par les deux échelles de sensibilité de la jauge Baratron utilisée. D'autre part, les profils de PV ont été mesurés (figure 6-6b) alors que la pression était maintenue à certaines valeurs précises (variant entre 10^{-6} et 5 Torr).

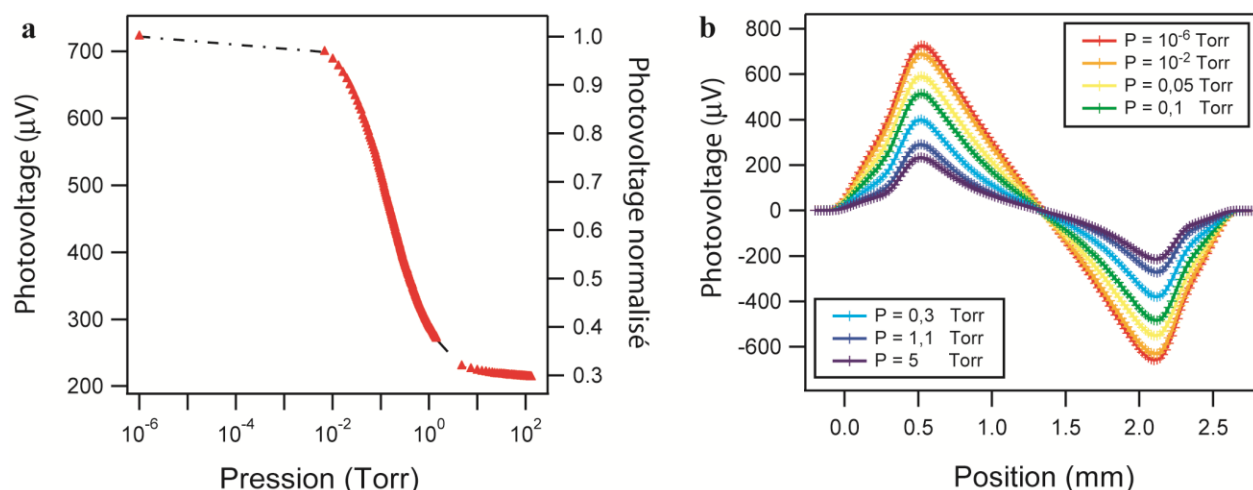


Figure 6-6 : Influence de la pression de diazote sur le PV d'un film de nanotubes de carbone suspendu. Le maximum du PV est présenté en (a), lors de l'introduction graduelle d'azote dans la chambre. Les traits pointillés servent de guides pour les yeux. En (b), profils de PV à différentes pressions (successivement de 10^{-6} Torr, 10^{-2} Torr, 0,05 Torr, 0,1 Torr, 0,3 Torr, 1,1 Torr et 5 Torr).

¹⁶ L'addition d'une constante au profil de coefficient Seebeck ne change pas le PV d'un film de nanotubes.

On constate au graphique 6-6a que la décroissance du PV s'effectue principalement sur deux décades de pression entre 10^{-2} et 10^0 Torr. À ces pressions, les libres parcours moyens (estimés pour des molécules d'air avec un diamètre moyen de 310 pm) sont de 7,2 mm et 72 μ m respectivement.[154] Or, il est intéressant de situer ces valeurs par rapport à une grandeur caractéristique de la surface où s'effectue le transfert de chaleur, telle la longueur du film entre les deux électrodes (2,6 mm). On s'aperçoit alors qu'à une pression de 10^{-2} Torr, le libre parcours moyen est comparable (et même supérieur) à cette distance caractéristique, alors qu'il lui est considérablement inférieur à une pression de 10^0 Torr. Ainsi, ces deux décades de pression marquent la fin d'un régime de faible densité, où les mouvements de convection naturelle sont faibles et le transfert de chaleur s'apparente à une conduction thermique à travers la couche gazeuse.[155,156]

La figure 6-6b nous a permis de quantifier l'importance des pertes de chaleur liée à la présence d'un gaz environnant pour cette gamme de pressions. En effet, rappelons qu'il est possible de déterminer la photoréponse résultante d'un profil de température arbitraire, à condition de connaître préalablement le coefficient Seebeck local sur l'ensemble du film. Or, le coefficient Seebeck local peut être déterminé sur l'ensemble du film en appliquant notre modèle thermoélectrique au PV mesuré sous vide (10^{-6} Torr). Chacune des courbes de PV nous permet donc de valider, pour une pression donnée, les profils de température générés par un faisceau laser selon sa position.

Dans la suite, nous développerons un modèle afin de tenir compte des échanges de chaleur par convection et nous validerons les profils de température à partir des photoréponses correspondantes.

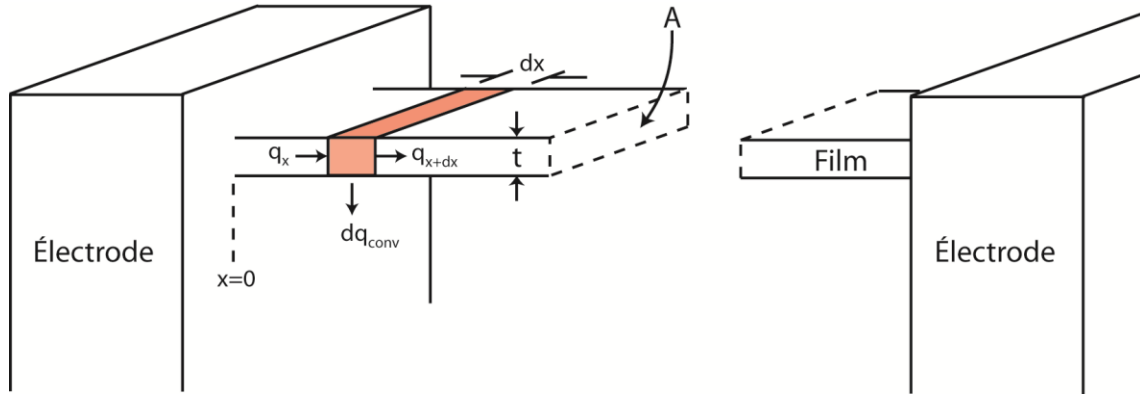


Figure 6-7 : Schéma illustrant la diffusion de la chaleur par conduction et convection, pour un film de nanotubes suspendu entre deux électrodes.

Rappelons que la puissance perdue par convection libre q_{conv} , pour une paroi avec une surface α , s'obtient par linéarisation à partir de l'équation de Newton :[156]

$$q_{conv} = h\alpha(T - T_{\infty}), \quad (6-1)$$

où h est le coefficient local de transfert thermique (ici convectif), T est la température de la paroi et T_{∞} est la température du fluide environnant. Dans notre modèle, ce coefficient de transfert a été supposé constant sur l'ensemble du film,¹⁷ mais dépendant de la densité (et donc de la pression) du gaz.

En appliquant cette équation au film suspendu (représenté à la figure 6-7), il devient possible d'estimer les pertes de chaleur au fluide environnant q_{conv} pour des tranches d'épaisseur dx du film grâce à l'expression suivante:

$$q_{conv} = h\bar{P}dx(T - T_{\infty}), \quad (6-2)$$

où \bar{P} est le périmètre de la section du film.

¹⁷ Cette hypothèse est couramment utilisée pour calculer les profils de température d'ailette de section uniforme. [156]

En présence d'un transfert de chaleur au fluide environnant, l'énergie diffusée par conduction à travers la section de gauche de la tranche différera généralement de celle à travers la section de droite. Ainsi, comme les flux de chaleur ne sont plus conservés de chaque côté du faisceau laser, des profils non triangulaires de température sont développés.

Le profil de température, pour un film éclairé à la position x_0 , est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{h\bar{P}}{\kappa A}(T - T_\infty) + \frac{q_{Laser}}{\kappa A}\delta(x - x_0) = 0. \quad (6-3)$$

Cette équation a été résolue en traitant séparément les régions à droite et à gauche du faisceau laser. De plus, la puissance apportée par le laser, q_{Laser} , a été décomposée en deux termes, q_{Gauche} et q_{Droite} , qui correspondent respectivement aux puissances propagées dans le film immédiatement à la gauche et à la droite du faisceau.

Pour la partie de gauche ($x < x_0$), les conditions frontières sont les suivantes :

$$T(x = 0) = T_0 \quad (6-4a)$$

et

$$\frac{dT}{dx}\bigg|_{x=x_0^-} = \frac{|q_{Gauche}|}{\kappa A}. \quad (6-4b)$$

Pour la partie de droite ($x > x_0$), les conditions frontières sont :

$$T(x = L) = T_0 \quad (6-5a)$$

et

$$\frac{dT}{dx}\bigg|_{x=x_0^+} = \frac{-|q_{Droite}|}{\kappa A}. \quad (6-5b)$$

La continuité du profil de température impose la condition suivante:

$$T(x = x_0^-) = T(x = x_0^+). \quad (6-6)$$

La solution analytique à l'équation différentielle, pour la région gauche du film ($x < x_0$), est

$$T = T_\infty + (T_0 - T_\infty)e^{-mx} + \frac{\sinh(mx)}{\cosh(mx_0)} \left(\frac{|q_{Gauche}|}{m\kappa A} + (T_0 - T_\infty)e^{-mx_0} \right) \quad (6-7)$$

avec

$$m = \sqrt{\frac{h\bar{P}}{\kappa A}} \quad (6-8)$$

et

$$|q_{Gauche}| = \frac{-m\kappa A}{\tanh(m(L-x_0)) + \tanh(mx_0)} \left\{ [T_0 - T_\infty] [e^{-mx_0} - e^{-m(L-x_0)} + \right. \\ \left. \tanh(mx_0) e^{-mx_0} - \tanh(m(L-x_0)) e^{-m(L-x_0)}] - \frac{q_{Laser}}{m\kappa A} \tanh(m(L-x_0)) \right\}. \quad (6-9)$$

La solution pour la partie de droite ($x > x_0$) a été obtenue par symétrie à partir de celle de gauche.

Nous rappelons que dans notre expérience, le film suspendu avait une largeur de 2,7 mm, une longueur de 2,6 mm et une épaisseur de 450 nm. Sa conductivité thermique a été estimée à environ $30 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Cet estimé est basé sur l'élévation de température moyenne de 10°C lorsque le centre du film était éclairé avec le faisceau lumineux. De plus, nous assumerons que la température du gaz est similaire à celle des électrodes, soit d'environ 296 K.

Pour évaluer les profils de température, deux paramètres restent à être déterminés, soient q_{Laser} , l'énergie du faisceau et h , le coefficient local de transfert thermique par convection libre. Le deuxième paramètre quantifie l'importance de la convection. Dans la limite où h est faible, le profil de température devient identique à celui mesuré sous vide (figure 6-8a). Ainsi, en utilisant cette limite, nous avons fixé q_{Laser} de telle sorte que l'élévation de température moyenne soit bien de 10°C lorsque le faisceau illumine le centre du film. Les valeurs du coefficient h , obtenues par un ajustement avec les photoréponses mesurées expérimentalement, sont présentées à la figure 6-

8b. Comme le montre la figure 6-8c, l'accord est très bon jusqu'à des pressions de 100 mTorr. À des pressions supérieures (figure 6-8d), des déviations sont progressivement observées dans la région centrale.

Le modèle, qui supposait un coefficient h constant pour l'ensemble du film, convient donc particulièrement aux faibles pressions, soit un régime où les molécules ont une énergie thermique identique (donnée par la température du milieu environnant) en raison de leur libre parcours moyen considérable. À ces pressions, les mouvements de convection sont faibles et la contribution des molécules gazeuses peut être décrite essentiellement par la conductivité thermique du gaz.

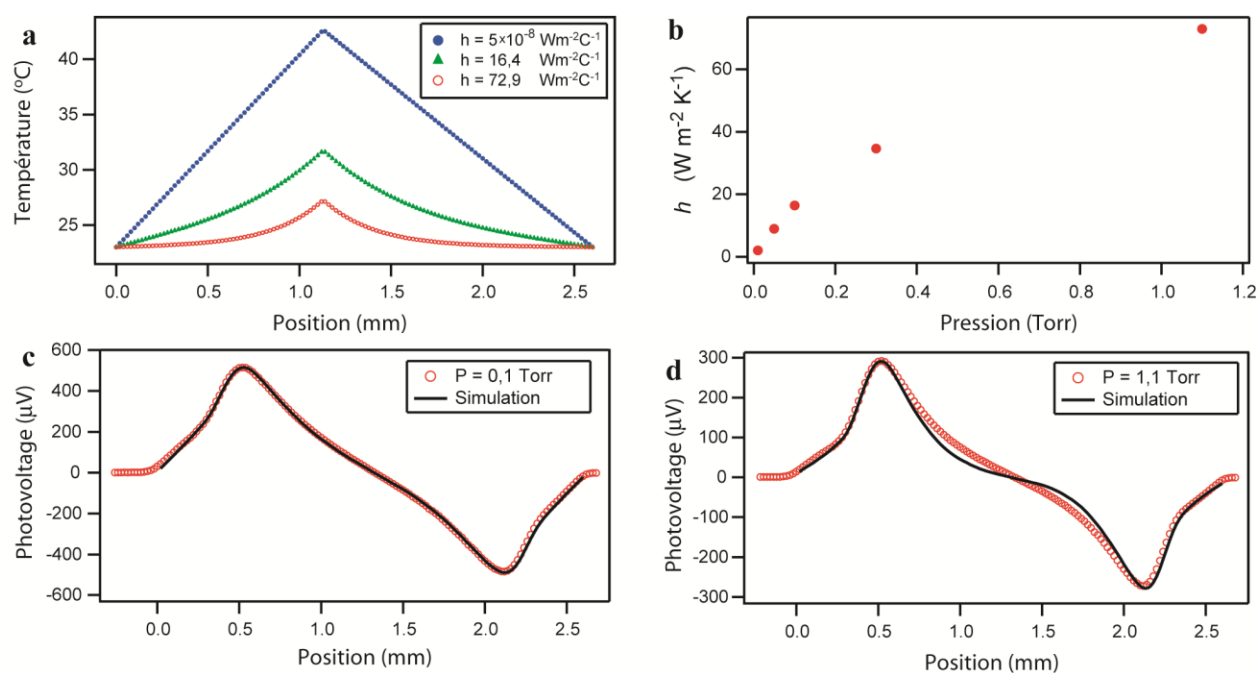


Figure 6-8 : Modélisation de l'effet de la pression sur les courbes de PV. En (a), simulation des profils de température générés par un faisceau lumineux au centre du film pour différents coefficients locaux de convection h . En (b), les valeurs du coefficient de convection h obtenues par ajustement avec les photoréponses expérimentales en présence de diazote. En (c) et (d), comparaison des photoréponses modélisées avec les données expérimentales mesurées à des pressions de 0,1 Torr et 1,1 Torr respectivement.

Par ailleurs, il est intéressant de comparer les coefficients de transfert thermique (h) présentées à la figure 6-8b avec des valeurs typiques pour la convection libre dans l'air. Selon la référence [158], le coefficient h pour ce type de convection se situe typiquement entre 2 et $25 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Or, les valeurs obtenues à des pressions de 0,3 Torr et 1,1 Torr sont significativement supérieures à cette plage. Si la simulation à 1,1 Torr comporte une certaine erreur (qui apparaît notamment à la figure 6-8d), nous avons néanmoins confiance en l'ordre de grandeur du coefficient de transfert déduit. L'importance des coefficients de transfert thermique par convection libre ne serait donc pas un artefact et nous l'avons plutôt attribuée à un effet lié aux dimensions de notre système. D'après une étude récente, le coefficient de transfert thermique pour des systèmes nanométriques (cas d'un nanofil d'oxyde de vanadium) peut devenir très important ($> 10^3 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$) et présenter une forte dépendance avec la pression du fluide environnant.[159] Les films de nanotubes, qui sont caractérisés par des épaisseurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, pourraient donc représenter un cas intermédiaire, ce qui expliquerait les déviations observées dans leur coefficient de convection.

6.6 Conclusion

Nous avons montré par deux exemples comment la caractérisation du profil de coefficient Seebeck pouvait s'avérer un outil précieux. Nous avons d'abord examiné les effets associés à la désorption d'espèces chimiques résultant de recuits (par courant) non-uniformes et d'intensités croissantes. En suivant attentivement l'évolution des profils de coefficient Seebeck, nous avons pu visualiser la formation de régions dans le film que nous avons interprétées comme des régions présentant des dopages non-uniformes. Les fortes variations de coefficient Seebeck (augmentation suivie d'une diminution importante) ont d'ailleurs été attribuées à la désorption d'espèces dopantes, de type P. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé cette méthode afin d'étudier la diffusion de la chaleur dans des films suspendus de nanotubes exposés à un environnement gazeux. Dans un régime de faibles pressions ($P \leq 1$ Torr), nous avons constaté que les profils de température étaient non triangulaires et avons pu modéliser ces derniers en supposant un coefficient de transfert thermique par convection libre constant sur l'ensemble du film suspendu. Nous avons observé que le coefficient de transfert thermique dépendait de la pression ambiante et que celui-ci présentait des valeurs plus élevées que celles rapportées

typiquement dans la littérature pour la convection libre dans l'air. L'origine de cet écart demeure inconnue, mais nous avons proposé qu'elle soit liée aux faibles dimensions du système.

CHAPITRE 7 APPLICATION DE LA PHOTORÉPONSE À LA DÉTECTION OPTIQUE

7.1 Introduction

L'étude du PV de films suspendus de nanotubes de carbone est également motivée par leur potentiel pour des applications de photodétection. Précédemment, nous avons constaté qu'il était possible d'accroître l'intensité du signal de plusieurs ordres de grandeur en modifiant à l'aide de recuits par courant les propriétés des nanotubes. Néanmoins, les profils de PV obtenus jusqu'ici présentaient un intérêt modéré (dans une optique de détection), étant donné qu'ils étaient généralement anti-symétriques par rapport au centre de la région suspendue. En conséquence, la photoréponse à une illumination totale du film est quasi nulle. Cette problématique nous a amenés à nous questionner sur la forme idéale que doit avoir le profil de coefficient Seebeck pour optimiser le PV.

7.2 Profil de Coefficient Seebeck optimal

Dans cette section, nous cherchons à déterminer le PV maximal pour l'illumination locale d'un film de nanotubes de carbone dont le coefficient Seebeck local est compris entre les valeurs S_1 et S_2 (avec $S_1 < S_2$).

De l'équation 3-29, nous pouvons déduire les limites suivantes des dérivées du PV :

$$\min \left(\frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) \right) = \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} (S_1 - \bar{S}), \quad (7-1)$$

$$\max \left(\frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) \right) = \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} (S_2 - \bar{S}). \quad (7-2)$$

À cause de la relation $S_1 \leq \bar{S} \leq S_2$, la limite supérieure de la dérivée est positive alors que la limite inférieure est négative. De plus, d'après notre modèle, le PV doit s'annuler lorsque le faisceau illumine une électrode (à $x_0 = 0$ et $x_0 = L$). En conséquence, la photoréponse est

maximale lorsque les deux contraintes (7-1) et (7-2) sont satisfaites, ce qui correspond au profil de coefficient Seebeck suivant :

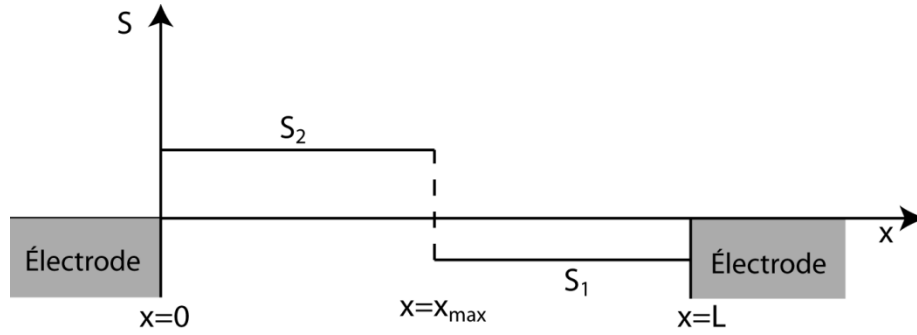


Figure 7-1 : Schéma représentant le profil de coefficient Seebeck qui optimise le photovoltage

Le photovoltage ΔV à la position x_{max} est donné par l'expression :

$$\Delta V(x_{max}) = \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} (S_2 - \bar{S}) \cdot x_{max} = \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} \left(S_2 - \left(\frac{S_2 \cdot x_{max} + S_1 \cdot (L - x_{max})}{L} \right) \right) \cdot x_{max}. \quad (7-3)$$

La position x_{max} qui optimise le PV, satisfait à l'équation :

$$\frac{d}{dx_{max}} \Delta V(x_{max}) = \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} (S_2 - S_1) \cdot \left(1 - \frac{x_{max}}{L} \right) - \frac{P_{abs}}{A \cdot \kappa} (S_2 - S_1) \cdot \left(\frac{x_{max}}{L} \right) = 0. \quad (7-4)$$

De l'équation précédente, on trouve que

$$x_{max} = \frac{L}{2}. \quad (7-5)$$

Pour optimiser le PV, un profil de coefficient Seebeck comportant une marche au centre de la région suspendue est à privilégier. Ces conditions conduisent à un PV triangulaire dont le maximum, au centre du film, est donné par l'expression :

$$\Delta V = \frac{P_{abs} \cdot L}{4 \cdot A \cdot \kappa} (S_2 - S_1), \quad (7-6)$$

D'autre part, il est important de réaliser que même si notre approche avait pour objectif initial de maximiser le PV local, celle-ci a également permis de résoudre le problème lié à l'illumination

totale du film. En effet, dans le cas d'un PV triangulaire, toutes les contributions locales sont de même signe. L'amplitude du PV s'accroîtra donc continuellement avec la taille de la région éclairée, ce qui contraste avec le comportement observé pour des photoréponses anti-symétriques.

Cette dernière observation s'explique d'ailleurs en constatant qu'à un profil de coefficient Seebeck symétrique (anti-symétrique) correspond un PV anti-symétrique (symétrique). Par conséquent, les recuits par courants qui induisent nécessairement des profils de coefficient Seebeck symétriques ne sont pas appropriés si l'on cherche à maximiser le PV associé à une illumination globale. Inversement, un profil semblable à celui présenté à la figure 7-1 est anti-symétrique, et conduira donc à un PV intéressant.

Dans l'article qui suit, nous allons présenter une méthode visant à obtenir ce profil idéal de dopage et caractériser les performances de ce film, dans une optique de photodétection.

7.3 Article 3 – Single-Walled Carbon Nanotube Thermopile For Broadband Light Detection

Benoit C. St-Antoine,[†] David Ménard,[†] and Richard Martel[‡]

Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP),

[†]Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal QC H3C 3A7, Canada

[‡]Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal QC H3T 1J4, Canada

Received October 21, 2010; Revised Manuscript Received December 9, 2010

7.3.1 Table of contents

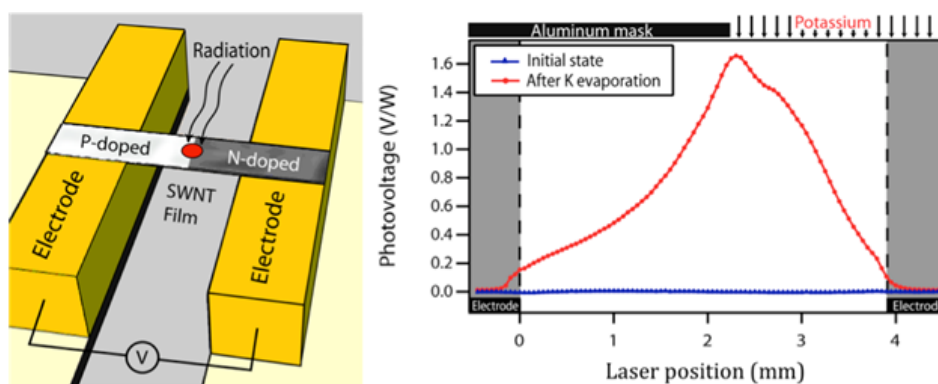


Figure 7-2: Illustration of table of contents

7.3.2 Abstract

We designed a thermopile based on a PN doping profile engineered in a suspended film of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Using estimates of the film local Seebeck coefficients, the SWNT thermopile was optimized in-situ through depositions of potassium dopants. The overall performances of the thermopile were found to be comparable to state-of-the-art SWNT bolometers. The device is characterized at room temperature by a time response of 36 ms, typical of thermal detectors, and an optimum spectral detectivity of $2 \cdot 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2} / \text{W}$ in the visible and near-infrared. This paper presents the first thermopile made of a suspended SWNT film and paves the way to new applications such as broadband light (including THz) detection and thermoelectric power generation.

7.3.3 Main article

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are promising candidates for infrared (IR) thermal detectors. They exhibit broad and strong optical absorption bands from the far-IR to the UV,[160] present excellent electrical properties [29] and are characterized by a low heat capacity. Their integration into new thermal detection schemes can also benefit from their abilities to be doped locally,[161] processed as thin-film layers [125] and combined with other semiconducting materials. For example, SWNTs were already implemented as the main active element in different bolometer designs.[10,108,109,162] The sensitivity of such detectors was optimized using, for instance, suspended SWNT films,[10] micro-patterned layers [108] and polymers incorporation into the SWNT network.[109] In spite of these advances, the sensitivity of SWNT bolometers has yet to compete with that of state-of-the-art microbolometers based on conventional technologies (vanadium oxides, amorphous silicon-germanium, etc.).[163,164]

Thermopiles constitute an alternative route to exploit the unique characteristics of SWNT electronic materials as thermal detectors (or generators). Their output signal arises from the temperature difference at the junctions of one (or several) thermocouple(s), and their sensitivity is primarily linked to the difference of Seebeck coefficients between the constituent materials. Free-standing SWNT films are particularly suited for thermopile applications because they can be easily heated by radiations [10] and they exhibit large Seebeck coefficients that can be adjusted to

(positive) negative values by (p) n-doping.[3,90] In a recent study, we have shown that the variations of the local Seebeck coefficients in suspended SWNT films produce an important position-dependent photovoltage (PV) as the laser beam is swept along the film.[138] By modeling this photo-thermoelectric effect, we extracted the Seebeck profile of the free-standing SWNT film.[138] Guided by our model, we also deduced that a step-like Seebeck profile with an abrupt transition at the center of the suspended region yield an optimal PV response (see details in Supporting Information). The resulting photovoltage profile, $\Delta V(x)$, is triangular and its maximum value at the center is given by:

$$\Delta V_{max} = \frac{P_{abs} \cdot L}{4 \cdot A \cdot \kappa} (S_2 - S_1), \quad (7-7)$$

where P_{abs} is the absorbed power of the external radiation, A is the cross-sectional area of the SWNT film, L is its length, κ is its thermal conductivity, and S_2-S_1 is the difference of Seebeck coefficients on either side of the film. The photoresponse of the SWNT film corresponds essentially to that of a thermocouple with a (hot) junction located at the center of the film. Such an optimum Seebeck profile can be readily implemented by engineering a PN junction in a SWNT film. Hence, we designed and optimized a novel thermopile using potassium doping experiments on a suspended film of SWNT. Here, we present the operation of this new SWNT thermopile and discuss on how to engineer an ideal Seebeck coefficient profile in order to ensure a maximum sensitivity for broadband detection. This prototype is the first thermopile made of a suspended SWNT film having a well-defined PN junction.

SWNTs were grown by laser ablation (1.1 to 1.6 nm diameter distribution) [116] and subsequently purified in boiling nitric acid for 4 hours. The SWNTs were dispersed in water using sodium cholate (1%) by sonication in a bath for 1 h and in a cup horn for 5 min. The solution was then centrifuged at 5000 g for 1 hour. Films were assembled by filtering the supernatant using a nitro-cellulose filter (220 μm pore diameter).[125] A strip of the filter with the SWNT film (1.8 mm width and 140 nm thickness) was deposited in order to bridge a 3.9 mm gap between two gold plated aluminum blocks (electrodes). The filter was dissolved in an acetone bath for 30 minutes. The film was finally dried using a critical point dryer (Tousimis) and annealed in vacuum at 350 $^{\circ}\text{C}$ for 20 minutes. The resulting device is shown in Figure 7-3a.

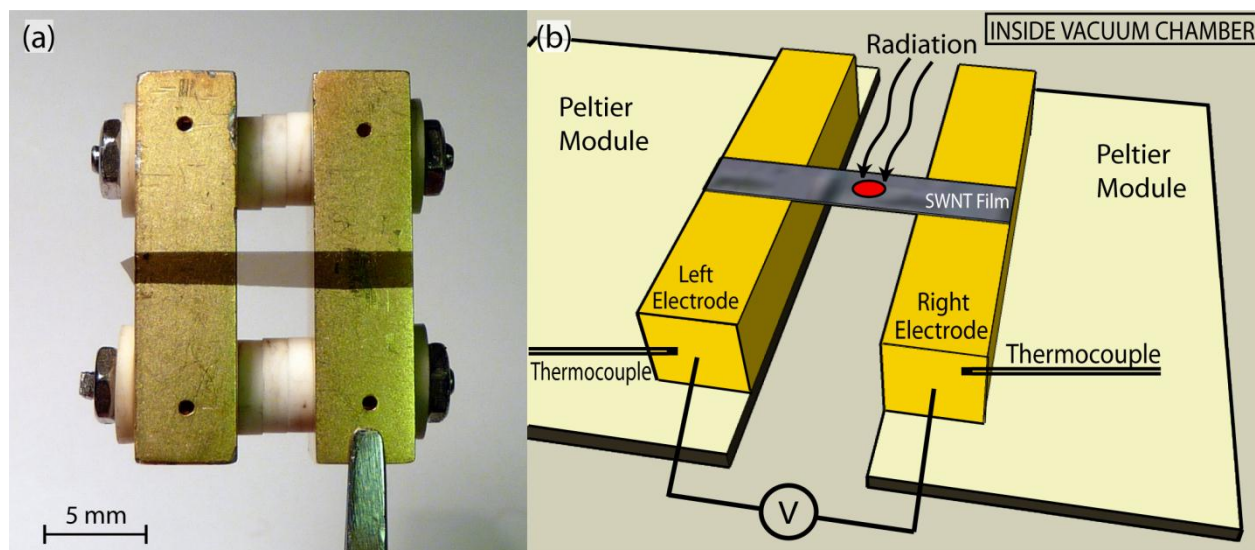


Figure 7-3: a) A suspended film of 140 nm thickness bridging a 3.9 mm gap between two gold plated aluminum electrodes. b) Schematics of the experimental setup.

The SWNT film was characterized with two different illumination sources. The position dependency of the PV was investigated using a 685 nm laser beam with the shape of a narrow line (of approximately 200 μm width and 150 μW power intensity). This laser line was translated along the suspended region of the SWNT film with an orientation kept parallel to the edges of the electrodes. The second laser source, a supercontinuum (LEUKOS) coupled with Bragg reflectors (Photon Etc.), was used to investigate the wavelength dependency of the device in the visible and near infrared (500 nm - 1800 nm). The supercontinuum laser has a diameter of approximately 1 mm and a wavelength dependent intensity that ranges from 1 μW to 50 μW (see Supporting Information). All measurements, with the exception of the absorption spectrum, were performed in-situ inside a vacuum chamber at $\sim 10^{-6}$ Torr. Potassium depositions were achieved using a K dispenser (SAES Getters) equipped with a mobile aluminum plate mask placed over the left-hand side of the SWNT film.

The thermal properties of the thermopile were assessed by measuring the thermal conductivity and the Seebeck coefficient of the SWNT film. As shown in Figure 7-3b, the setup was fixed on two separate Peltier modules, which provided direct control over the temperature of both electrodes. Temperatures were also measured with two sets of thermocouples fixed inside the electrodes. A preamplifier with a low-pass filter (3 Hz) was used for the photovoltage and

thermopower measurements. The dynamic response was monitored with a digital oscilloscope and the spectral density was evaluated with a spectrum analyzer (Agilent E4446A). The results described in this paper were extracted from data acquired on one sample, but several other samples were studied and all displayed similar characteristics.

Figure 7-4a shows the PV profiles of the SWNT film taken before and after potassium doping as the laser beam is swept along the film. The PV is here defined as the potential difference measured under illumination between the left and the right electrodes ($V_{\text{left}} - V_{\text{right}}$). Initially, the photoresponse exhibits two very weak peaks of opposite signs (less than $7 \cdot 10^{-3}$ V/W) located at the film-electrode junctions (not visible here because of the scale). The film properties were subsequently modified by depositions of potassium on the right side of the suspended region with a signal that progressively evolved toward all positive PV. This new PV response contrasts with previous reports of local photoconductivity profiles (photocurrent/photovoltage) of SWNT, in which both positive and negative values were measured.[105,107,138] Multiple cycles of potassium deposition were needed to optimize the signal. As shown in Figure 7-4a, the final PV profile has roughly the shape of a triangle and an amplitude that has increased by more than 2 orders of magnitude. Thermopower measurements of that film also reveal that the average Seebeck coefficient has been modified from +32 to +16 $\mu\text{V/K}$.

Figure 7-4b displays the evolution of the bolometric response as a function of the position of the laser beam for the same experimental configuration as in Figure 7-4a. Before doping, the bolometric response, given by the ratio of the film resistance in its illuminated over dark states, is initially weak when the laser beam is on the electrode. As the laser beam moves toward the suspended region, it gradually increases and reaches a plateau. After potassium deposition, the bolometric response is higher and the maximum of the profile is shifted towards the right hand side.

The spectral response (from 500 to 1800 nm) of the PV and the normalized bolometric response, both taken with the laser spot positioned at the PV maximum, are shown in Figure 7-5a. These spectra exhibit broad peaks over a large decreasing background and their signals are nicely superimposed. Because averaging was needed to measure the bolometric response, its acquisition

was performed on a much longer timescale (tens of hours) and the central portion of the spectrum was skipped due to the weak intensity of our laser (a few μW). The absorption spectrum, estimated from the optical transmission while neglecting reflection, was measured from approximately the same region as the one probed in the PV experiment, in ambient condition and also immediately after removing the film from the vacuum chamber. The features in the optical absorption (Figure 7-5b) qualitatively match those in the photovoltage and bolometric responses.

Figure 7-6a displays the dynamic response of the photovoltage measured with a shutter operating at 0.5 Hz. Using an exponential fit, a rise time of 36 ms was extracted from our data. A rise time in the millisecond range is typical for thermal detectors and consistent with previous values measured for bolometers based on suspended SWNT films. [10,108]

In order to assess the sensitivity of the SWNT film based thermopile, two parameters were considered: its responsivity $R_v = \frac{\Delta V}{\Delta P}$ and its detectivity $D^* = \frac{R_v \sqrt{A_d}}{V_n}$. Here, ΔP is the radiation power incident to the detector, ΔV is the corresponding voltage change, A_d is the active surface of the detector and V_n is the root-mean square voltage noise per bandwidth. The low-frequency responsivity is given by the PV of the SWNT film in Figure 7-5a. The responsivity of the uncooled detector depends on the wavelength of the radiation and exhibits values ranging from 0.9 to 1.8 V/W. These values are lower than the ones reported for a SWNT film based bolometer (250 V/W) or for an optimized SWNT composite bolometer (150 V/W) at room temperature.[108,109] However, one has to keep in mind that these responsivities were achieved for devices in which a considerable current was applied. As a consequence, the noise level is much higher than the one measured here in an open circuit. The noise value of the SWNT film in an open-circuit, evaluated by analyzing its frequency spectrum, is shown in Figure 7-6b. The spectrum was measured both with and without an illumination modulated at a 6.5 Hz frequency. The signal is 10^3 times higher than the noise floor, which is approximately $20 \text{ nV/Hz}^{1/2}$. The peak around 0 Hz frequency is an artefact due to the cut-off frequency of the instrument and the peaks at higher frequencies than 6.5 Hz are harmonics. The expected thermal

noise value of a $1833\ \Omega$ resistor is also shown in the figure, which corresponds to the resistance of the film.

The room temperature detectivity of the SWNT film was estimated for a radiation modulated at 6.5 Hz. For the active area, we considered the size of the spot (1 mm diameter). A detectivity of $\sim 2 \cdot 10^6\ \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ was calculated using the responsivity value (0.44 V/W) at 6.5 Hz. This value is larger than the best detectivity measured for bolometers based on SWNT ($\sim 4.5 \cdot 10^5\ \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$), [108] but it is smaller than state-of-the-art microbolometers based on a: $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{B}_z\text{:H}$ ($3.4 \cdot 10^9\ \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$), [164] or thin film of vanadium oxides ($2 \cdot 10^8\ \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$). [163] To be competitive SWNT thermopile technology has to be further improved.

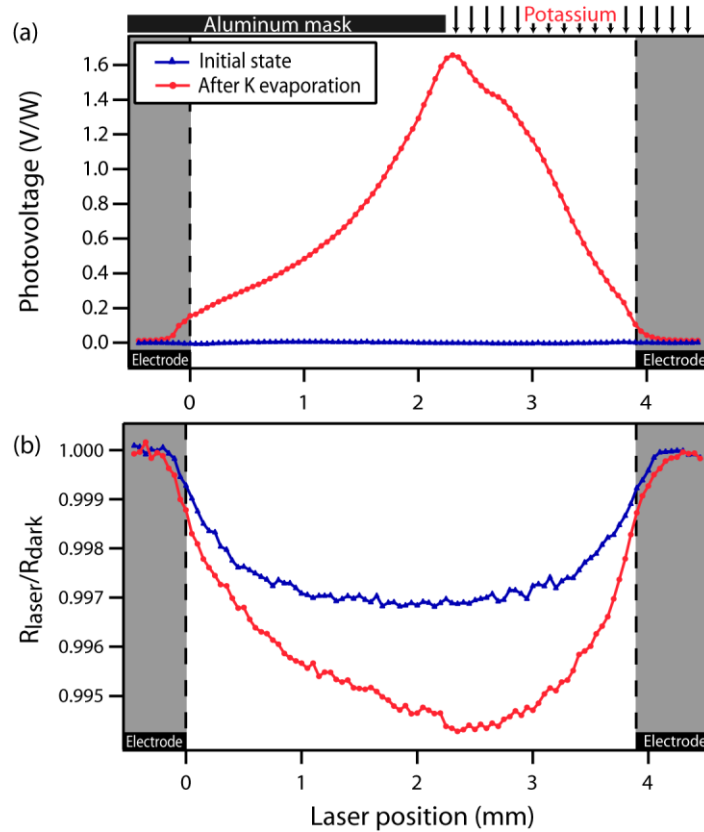


Figure 7-4: a) Photovoltage of a suspended SWNT film in vacuum as a function of the laser position. b) Bolometric response measured by the ratio of the film resistance in its illuminated state versus its dark state as a function of the laser position. For both responses, the curves in blue (red) were measured before (after) several potassium depositions on the right part of the

suspended film, as indicated in the figure. The laser position is measured relative to the edge of the left electrode.

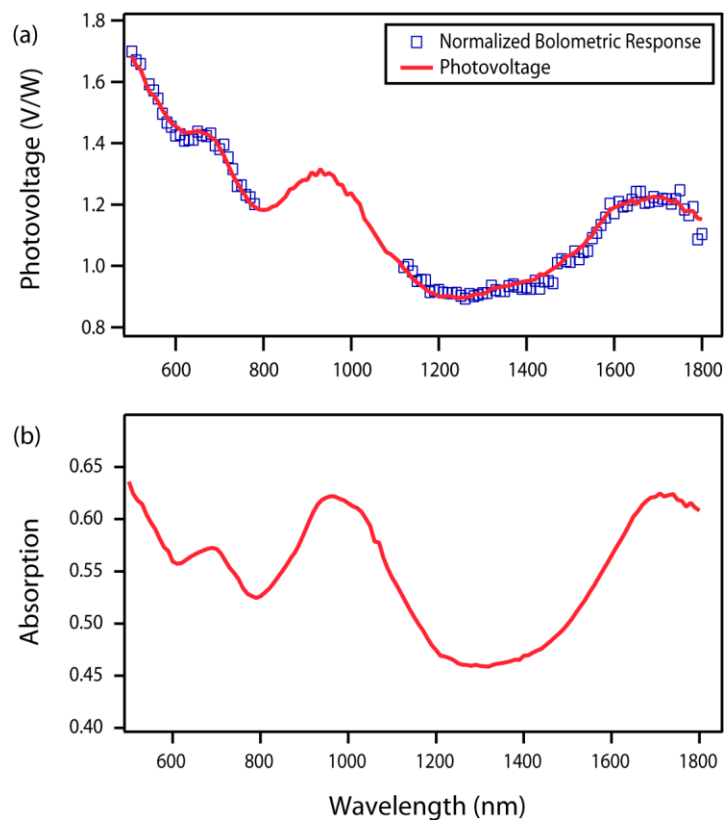


Figure 7-5: a) Spectrum of the photovoltage response compared to the normalized bolometric response of the suspended SWNT film. b) Absorption spectrum of the suspended film in ambient conditions acquired with the laser beam on the region doped with potassium. Note that the absorption was calculated from transmission data while neglecting reflection.

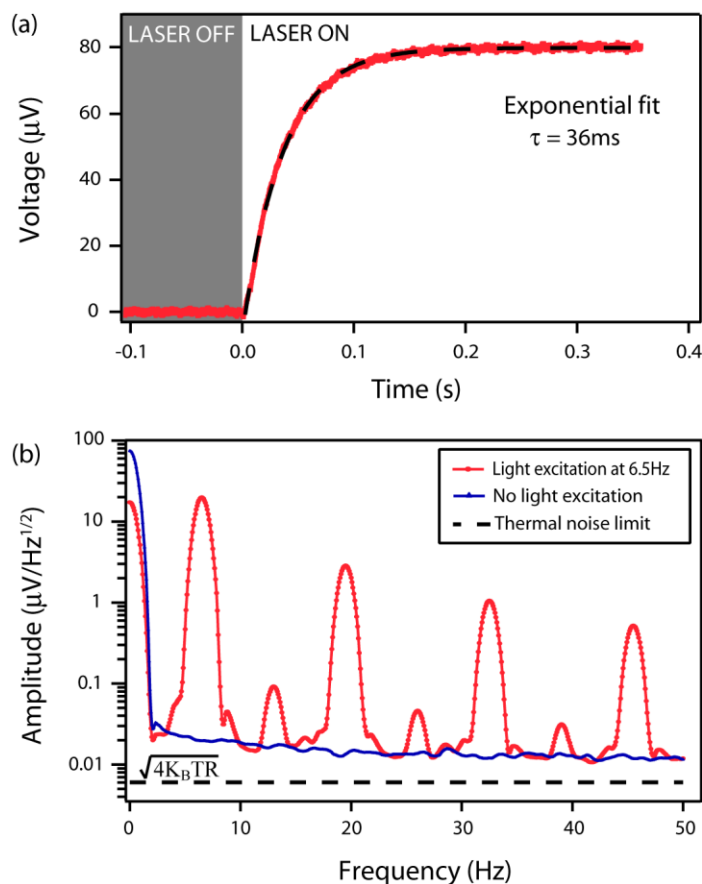


Figure 7-6: a) Dynamic response of the suspended film and an exponential fit to the data. b) Voltage spectral density for a 1 Hz bandwidth resolution. The blue curve was measured without the laser beam and the red curve acquired with the laser beam modulated at 6.5 Hz. The dash line represents the thermal noise limit for a 1833 Ω resistor.

Assuming that photo-thermoelectric effects dominate, one can readily explain the potassium experiments by using our model relating the observed PV response to the local Seebeck coefficient profile of the film (see Supporting Information). The profile in Figure 7-7 was computed for a SWNT film characterized by an average Seebeck coefficient of $\sim 16 \mu\text{V}/\text{K}$ and a thermal conductivity of $\sim 35 \text{ W}/\text{mK}$, as estimated from the bolometric technique developed by Itkis *et al.*[60] Before K deposition, the PV is weak because the film is uniformly doped. The positive thermopower value ($+32 \mu\text{V}/\text{K}$) of this initial state confirms that the film was originally p-doped, probably because of unintentional doping by air species or residual carboxyl groups introduced by the nitric acid purification.[74,165] Because potassium is a good electron donor,

the deposition steps should modify the initial doping profile of the film.[166] According to our model, this change of doping profile should induce an increase of the PV response across the film, which is indeed observed. Also, evidences of K doping are clearly seen in the resistance measurements. At small K coverage there is an increase of the film resistance, which is consistent with a doping level that changes gradually from p^+ to p^- . Further deposition results eventually in a decrease of resistance, consistent with a crossover from p^- to n^- doping of the right side of the film. Note however that this decrease is small and that the final resistance (1833 Ω) is much larger than the initial one (826 Ω).

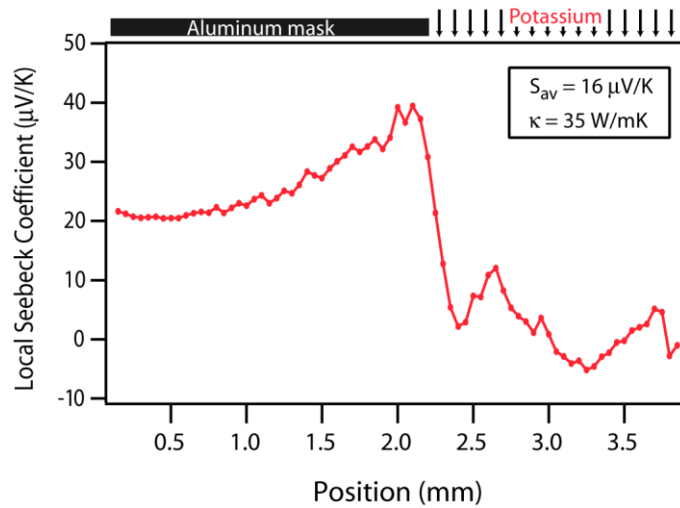


Figure 7-7: Local Seebeck coefficient profile extracted from the PV response after potassium deposition. The data was computed for a film characterized by a Seebeck coefficient of $\sim 16 \mu\text{V/K}$ and a thermal conductivity of $\sim 35 \text{ W/mK}$.

The bolometric response (Figure 7-4b) also provides indirect evidence of the modification of the doping profile of the film. Several local parameters such as the temperature coefficient of resistance (TCR), the optical absorption and the thermal conductivity of the film affect the bolometric response, but the last and the optical absorption at 685 nm do not change significantly during the experiment. Indeed, it has been reported that the thermal conductivity of a SWNT film is primarily driven by phonons.[60,65] Moreover, for the type of nanotubes used here, the modification of the optical spectrum upon doping is in the IR (i.e. around the first excitonic transition E11 at $\sim 1700 \text{ nm}$ and also at much longer wavelength in the far IR),[125] whereas the

laser line (685 nm) is in the visible. As a consequence, the bolometric photoresponse is mainly linked to the TCR profile of the film. Therefore, we deduce from the overall increase of the photoresponse and the right shift of its maximum (see Figure 7-4b) that the TCR has increased because of a doping transformation from p^+ to n^- of the section of the film exposed to potassium. This result is consistent with other reports in which TCR increases were observed after the dedoping of the film by thermal annealing.[111]

The PV measured after the potassium deposition exhibits the main features predicted by our model, that is, its maximum increases with successive deposition of potassium and its shape is roughly triangular. The overall shape deviates most likely from a simple triangle due to a loss of molecular dopants occurring during the potassium depositions. That is, because the evaporator is located close to the film (at ~5 cm), the temperature of the film increases considerably during the potassium deposition and induces a thermal desorption of (p-)doping molecules adsorbed in the film. This heating is non-uniform and gives a position-dependent distribution of doping species that modifies the Seebeck coefficient profile.[74] Evidences of this non-uniform dedoping are clear in our experiments and their effects are hurdles to overcome in order to optimize the PV response.

The local Seebeck coefficient profile shown in Figure 7-7 is larger on the left (p-doped) than on the right side (n-doped) of the film. It is not constant on either side, probably due to the thermal dedoping process described above. Most interestingly, it shows that there is still room for significant improvement. Indeed, the sensitivity of the thermopile can be considerably increased if a sharp PN junction with a large difference of Seebeck coefficients is engineered. With Seebeck coefficients of $+70 \mu\text{V/K}$ and $-70 \mu\text{V/K}$, as reported by Hu et al.,[90] the responsivity of the thermopile could theoretically increase by 6 times, reaching a value of about 9.3 V/W at 685 nm. Further improvement is also possible if one uses films made solely of semiconducting nanotubes [23] or if several films are connected in series, as it is the case in conventional thermopiles. Finally, the dimensions of the device constitute an important parameter to optimize. Enlarging the length of the films will improve the responsivity of the detector, but it will also slow down the switching time. We believe that thinner films will display higher performances

because of the potentially larger temperature increase induced by the radiation. However, these devices are much more difficult to suspend and present other processing issues.

As for other thermal detectors, we expect the photoresponse to be directly related with the optical absorption of the active element. This hypothesis was previously confirmed by experiments with SWNT bolometers, in which the response is proportional to the optical absorption of the film.[10] The results in Figure 7-5a show that there is the same proportionality between the SWNT thermopiles and the optical absorption of the film. This wavelength dependency of the photovoltage therefore demonstrates that the SWNT based thermopile can be used as a broadband light detector. The result is promising since SWNTs are characterized by a large and strong absorption band in the terahertz, which dominates over the bands considered in our study (i.e. 500-1800 nm).[125] Thus, it is expected that the SWNT thermopile will display a higher detectivity in the terahertz, a region where typical photonic detectors are quite ineffective.

The photovoltage profile was found to slowly evolve with time in vacuum and the change of the film properties even occurred before the potassium depositions. This phenomenon clearly indicates that the choice of the doping species in future design will require careful consideration. Two possible causes for this instability are the desorption/adsorption of air doping species [74] and the oxidation of potassium by contaminants. While good vacuum can prevent potassium oxidation, there is no doubt that the desorption of doping species appears as one of the main issues for long term stability of the thermopile. Good and stable p-doping using for instance encapsulated organic molecules,[167] could represent an interesting avenue to pursue.

In summary, this report demonstrates the operation of a thermopile based on suspended SWNT films and its optimization for broadband light detection. A spectral detectivity on the order of 10^6 cm Hz^{1/2}/W was measured for visible and near-infrared radiations. Although improvements are still possible, the performances of this prototype were already found to compete with that of bolometers based on SWNT film. This new type of detector offers many advantages compared to other thermal detectors: i) it does not require an element to compensate for changes of the surrounding temperature, ii) it measures directly temperature differences without offset and iii) it does not require an external bias. Finally, the SWNT thermopile is promising for thermoelectric

generation and could produce sensitive detector in the terahertz, where SWNT films exhibit a large absorption band.

7.3.4 Acknowledgments

We are grateful to B. Simard and his group (Steacie Institute at NRC, Ottawa) for the generous donation of the laser ablation nanotubes and to B. Dufay and M. Malatek for their valuable assistance in the noise spectral measurements. We also acknowledge technical support from the Central Facilities at École Polytechnique and Université de Montréal. This project is financially supported by the Canada Research Chair (CRC), NSERC Discovery and FQRNT Équipe grants.

Supporting Information Available

AFM measurement of the film thickness, characterization of the supercontinuum laser and derivation of the model for the photo-thermoelectric effects.

7.3.5 References

- [160] Itkis, M. E.; Niyogi, S.; Meng, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Haddon, R. C. *Nano Letters*. **2002**, 2, 155-159.
- [29] Saito, R.; Dresslhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; Imperial College Press: London, 1998; p. 272.
- [161] Lee, J. U.; Gipp, P. P.; Heller, C. M. *Applied Physics Letters*. **2004**, 85, 145-147.
- [125] Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science (New York, N.Y.)*. **2004**, 305, 1273-6.
- [10] Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A.; Haddon, R. C. *Science (New York, N.Y.)*. **2006**, 312, 413-6.
- [108] Lu, R.; Li, Z.; Xu, G.; Wu, J. Z. *Applied Physics Letters*. **2009**, 94, 163110.
- [109] Aliev, A. *Infrared Physics & Technology*. **2008**, 51, 541-545.
- [162] Rao, F.; Liu, X.; Li, T.; Zhou, Y.; Wang, Y. *Nanotechnology*. **2009**, 20, 055501.
- [163] Chen, C. *Sensors and Actuators A: Physical*. **2001**, 90, 212-214.

- [164] Moreno, M.; Kosarev, A.; Torres, A. *Journal of Non-Crystalline*. **2008**, *354*, 2552-2555.
- [3] Rao, A.; Xiaohua, J.; Tritt, T. *MRS bulletin*. **2006**, *31*, 218-223.
- [90] Hu, C.; Liu, C.; Chen, L.; Meng, C.; Fan, S. *ACS nano*. **2010**, *4*, 4701-6.
- [138] St-Antoine, B. C.; Ménard, D.; Martel, R. *Nano letters*. **2009**, *9*, 3503-8.
- [116] Kingston, C. et al. *Carbon*. **2004**, *42*, 1657-1664.
- [105] Lu, S.; Panchapakesan, B. *Nanotechnology*. **2006**, *17*, 1843-1850.
- [107] Merchant, C. a.; Marković, N. *Applied Physics Letters*. **2008**, *92*, 243510.
- [60] Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A.; Haddon, R. C. *Nano letters*. **2007**, *7*, 900-4.
- [74] Bradley, K.; Jhi, S.; Collins, P.; Hone, J.; Cohen, M.; Louie, S.; Zettl, a. *Physical review letters*. **2000**, *85*, 4361-4.
- [165] Barros, E.; Filho, A.; Lemos, V.; Filho, J.; Fagan, S.; Herbst, M.; Rosolen, J.; Luengo, C.; Huber, J. *Carbon*. **2005**, *43*, 2495-2500.
- [166] Lee, R.; Kim, H.; Fischer, J.; Thess, A.; Smalley, R. *Nature*. **1997**, *388*, 255-257.
- [65] Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A. *Physical Review B*. **1999**, *59*, R2514-R2516.
- [111] Lu, R.; Xu, G.; Wu, J. Z. *Applied Physics Letters*. **2008**, *93*, 213101.
- [23] *Springer Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, B.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010.
- [167] Takenobu, T.; Takano, T.; Shiraishi, M.; Murakami, Y.; Ata, M.; Kataura, H.; Achiba, Y.; Iwasa, Y. *Nature materials*. **2003**, *2*, 683-8.

CHAPITRE 8 CARACTÉRISATION DU COEFFICIENT SEEBECK SELON LE NIVEAU DE DOPAGE DES NANOTUBES

8.1 Introduction

La densité de porteurs est un paramètre critique quant au rendement thermoélectrique d'un matériau. Tel qu'expliqué au chapitre 1, ce paramètre affecte simultanément plusieurs propriétés (conductivité électrique, conductivité thermique et coefficient Seebeck) dont dépend le rendement thermoélectrique. Ces dépendances multiples complexifient l'optimisation d'un matériau pour des applications thermoélectriques. Au chapitre 7, nous avons modifié localement le coefficient Seebeck d'un film de nanotubes en y évaporant du potassium. Nous avons alors observé l'existence d'un seuil dans la quantité de potassium évaporé, au-dessus duquel les performances du détecteur déclinaient. Ce résultat démontre l'importance de bien comprendre la relation entre le coefficient Seebeck et la densité de charges. Cette relation a d'ailleurs été étudiée dans plusieurs systèmes, tels les nanotubes de carbone individuels et le graphène.[24,168] En modifiant la densité de charges par une grille électrostatique, des variations importantes dans le coefficient Seebeck ont été observées. De plus, ces études ont montré que le comportement général du coefficient Seebeck respectait la relation de Mott (équation 1-2) dans ces systèmes. Cependant, une telle caractérisation n'a pas encore été rapportée à notre connaissance pour des films de nanotubes.

Dans ce chapitre, nous explorons brièvement deux techniques afin de caractériser le coefficient Seebeck en fonction de la densité de porteurs dans le film de nanotubes. La première approche recourt à un dopage par une grille électrostatique alors que le dopage est réalisé à l'aide d'un liquide ionique dans la seconde. Nous constaterons que la première méthode présente des défis importants à relever. Pour la seconde, les fortes concentrations d'ions des liquides ioniques conduisent à des longueurs de Debye très faibles, et conséquemment, la capacitance au niveau de l'interface est très élevée. Nous montrerons que cette caractéristique présente un potentiel intéressant pour doper des films d'épaisseur modérée (centaine de nanomètres d'épaisseur) de nanotubes de carbone dans la perspective d'une caractérisation de leur coefficient Seebeck.

8.2 Méthode 1 : Dopage par une grille électrostatique

8.2.1 Limitations de la méthode

La première approche s'inspire du fonctionnement d'un transistor à effet de champ : l'application d'un potentiel sur une grille (typiquement constituée par une couche semi-conductrice présentant un très fort dopage) entraîne une modulation de la densité de porteurs à la surface d'un second semi-conducteur, isolé de la grille par un diélectrique. Cette technique permet d'ailleurs d'inverser le signe des porteurs dominants à la surface du semi-conducteur. Toutefois, à cause de l'écrantage, cette région d'inversion se limite à une faible épaisseur, de l'ordre de quelques nanomètres pour le silicium par exemple. L'approche électrostatique s'avère donc adaptée à des systèmes très minces, et a été utilisée avec succès pour caractériser le coefficient Seebeck de nanotubes individuels ou du graphène.[24,168]

Pour cette raison, cette technique est toutefois limitée à des films de nanotubes présentant de faibles épaisseurs. Dans ce travail, nous avons choisi des films de nanotubes ultraminces pour lesquels la conductivité électrique, dans une configuration de transistor à effet de champ, module de plusieurs ordres de grandeur (>4) selon le potentiel appliqué à la grille. Comme expliquée au chapitre 2, cette modulation s'explique par l'absence d'un chemin de conduction reliant les deux électrodes et constitué uniquement de nanotubes métalliques. Cette modulation est avantageuse puisqu'elle permet de vérifier par une mesure électrique l'état de dopage des nanotubes.

8.2.2 Méthodologie

Des films de nanotubes ayant des densités inférieures à la percolation des nanotubes métalliques ont été déposés sur des substrats de silicium dégénérés ayant une couche d'oxyde de 100 nm. Les électrodes (environ 30 nm de palladium avec une couche d'accroche en titane) ont été délimitées à l'aide d'une lithographie optique. Une seconde étape de lithographie a permis de définir les canaux des différents transistors, en y protégeant les nanotubes par une couche de résine alors que l'échantillon était soumis à un plasma d'oxygène pendant 30 secondes (100W). Finalement, les échantillons ont été recuits sous vide ($\sim 10^{-5}$ Torr.) à environ 500°C pendant 1 heure. Les

caractéristiques électriques des transistors ont été mesurées avec un analyseur de paramètres de semi-conducteurs (*Agilent B1500*).

8.2.3 Résultats et discussion

La figure 8-1a montre une courbe de transfert typique d'un transistor de 50 microns de long par 500 microns de large mesuré dans un vide de $\sim 10^{-6}$ Torr. Le film ayant été recuit sous vide (une nuit à 105°C), le dispositif a un comportement d'un transistor ambipolaire, qui permet le transport d'électrons et de trous. La courbe présente une importante hystérésis, ce qui est typique des transistors à base de nanotubes recourant à un oxyde de silicium comme diélectrique.[26] L'origine de l'hystérésis n'est pas encore totalement comprise, mais plusieurs hypothèses ont été avancées, qui attribuent un rôle à l'eau présente sur l'oxyde.[169–171]

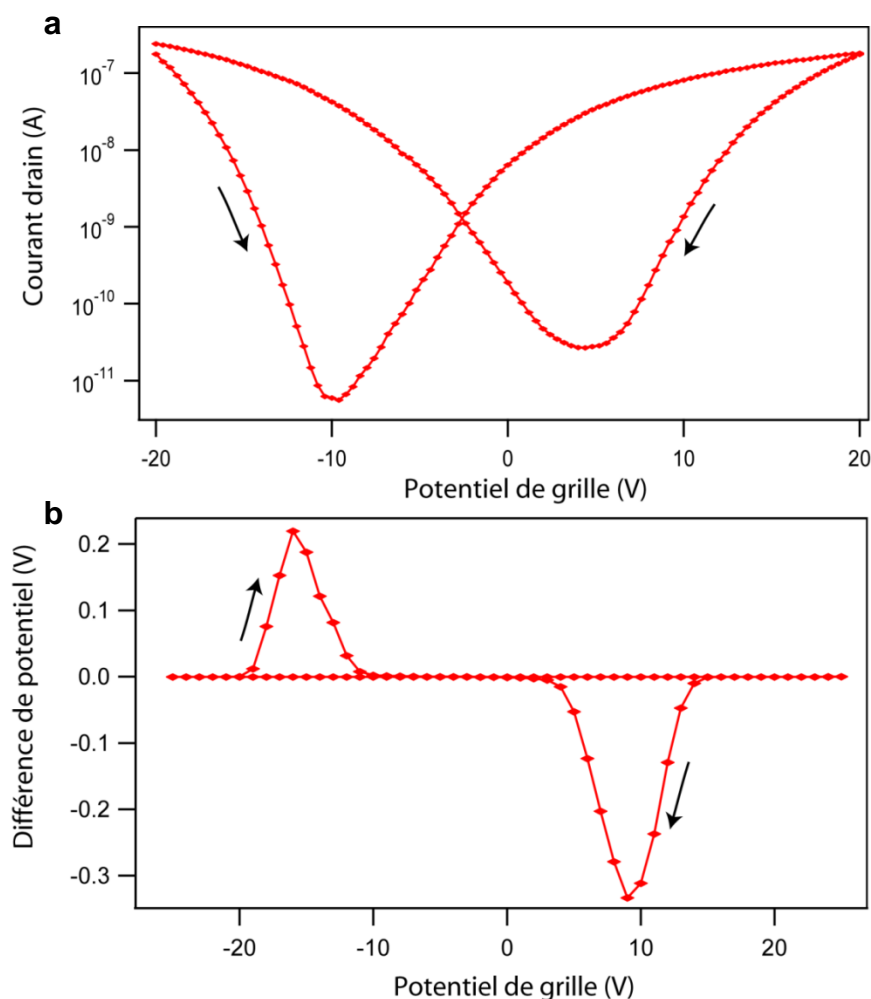


Figure 8-1 : (a) Courbe de transfert d'un transistor ambipolaire fait à partir d'un film de nanotubes de densité inférieure au seuil de la percolation des nanotubes métalliques. (b) Mesure du potentiel de l'électrode drain, pendant le balayage de la grille et que l'électrode source était maintenue à 0V.

Des mesures préliminaires nous ont cependant montré les défis importants associés à la caractérisation du coefficient Seebeck par cette méthode. La Figure 8-1b montre l'évolution du potentiel de l'électrode drain dans une configuration où un courant nul (entre le drain et la source) était imposé dans le transistor, pendant un balayage aller-retour de la grille, alors que l'électrode source était maintenue à un potentiel de 0V. La figure est caractérisée par la présence de larges pics, qui se retrouvent à des potentiels de grille proches de ceux qui assurent une conductivité minimale du transistor. Ces pics sont qualitativement reproductibles, mais leur

forme exacte peut varier d'une mesure à l'autre. De plus, nous avons observé que leur amplitude augmentait avec la vitesse du balayage.

Ces variations de potentiel sont problématiques puisqu'elles dépassent largement l'échelle de grandeur des variations attendues pour l'effet Seebeck. Comme ces pics ont une cinétique lente, un temps d'attente très long est nécessaire afin de s'en affranchir. Toutefois, cette caractérisation pose alors d'autres problèmes à cause des effets d'hystérésis.

Nous expliquons les variations importantes entre le potentiel appliqué sur une électrode et le potentiel mesuré sur la seconde par la faible conductance électrique des films de nanotubes et par leur très grande sensibilité à leur environnement. En effet, le coefficient Seebeck s'obtient en mesurant une différence de potentiel dans un dispositif placé en circuit ouvert. Dans ces conditions, un transfert de charges entre le film et l'environnement, initié par le couple rédox eau/dioxygène [87] ou par des trappes profondes au niveau de l'oxyde [172] peut avoir un impact considérable.

En raison de ces multiples difficultés, cette approche a été abandonnée. En plus, il faut préciser qu'elle était limitée à des films minces, qui ne sont pas forcément les candidats les plus faciles à implanter dans des applications thermoélectriques, où des courants électriques importants sont nécessaires.

8.3 Méthode 2 : Dopage par un liquide ionique

8.3.1 Introduction

L'intérêt des liquides ioniques s'explique par les densités de charges très élevées qu'ils peuvent induire sur une électrode.[173] Ces liquides sont en fait des sels où les ions interagissent faiblement entre eux, ce qui les rend liquides à température ambiante. Ils présentent une forte viscosité et une très faible tension de vapeur. Dans de multiples travaux, leur rôle était analogue à celui joué par la grille électrostatique d'un transistor.[174,175] Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué entre deux électrodes plongées dans un tel liquide, un mouvement d'ions est initié et résulte en la formation d'une double couche électrique, illustrée à la figure 8-2. Les charges accumulées sur les électrodes sont alors écrantées par des ions de charges contraires, assemblés en une couche compacte.

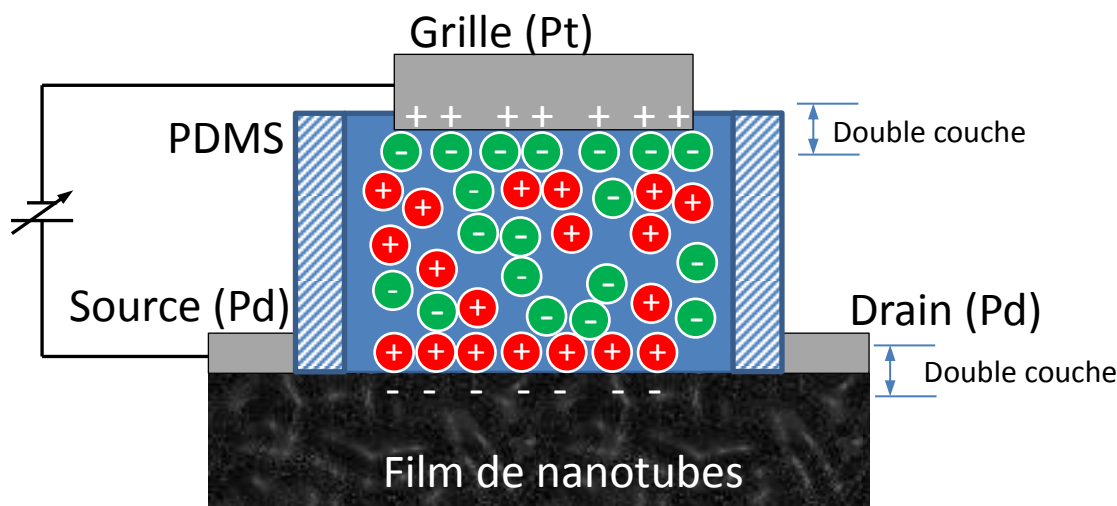


Figure 8-2 : Schéma du dispositif présentant une double couche électrique aux interfaces du liquide ionique

Afin de comprendre l'influence d'un potentiel appliqué, V_{appl} , sur l'électrode de grille par rapport à un potentiel de référence, V_0 , il est instructif de représenter la chute de potentiel à l'interface du film de nanotubes à l'aide de deux condensateurs placés en série, telle qu'illustré à la figure 8-3a.[176] En premier lieu, l'accumulation de charges opposées (au niveau de la double couche) donne lieu à une capacitance C_{dc} , qui est inversement proportionnelle à la distance caractérisant

la double couche. Cette distance étant faible (de l'ordre de 0,5 nm), la capacitance de la double couche est considérable. Toutefois, le nombre de charges à la surface dépend également de la densité d'états électroniques de l'électrode, ce qui fait apparaître une seconde capacitance d'origine quantique, C_q , placée en série avec la première. En effet, pour accumuler (ou enlever) des charges dans un matériau, il est nécessaire d'en déplacer le potentiel chimique. Or, ce déplacement est lié à l'écart d'énergie entre chaque état électronique, écart d'autant plus faible que la densité d'états dans le matériau est élevée.

Les diagrammes d'énergie des deux situations extrêmes sont représentés qualitativement à la figure 8-3b. Le cas classique correspond à des effets de confinement quantique négligeables et, conséquemment, une densité d'états électroniques importante. La capacitance quantique de l'électrode domine celle de la double couche ($C_q \gg C_{dc}$). Le potentiel appliqué V_{appl} se manifeste alors essentiellement par une chute de potentiel électrostatique dans la double couche, ce qui déplace la position des bandes électroniques et du potentiel chimique. Le potentiel appliqué n'affectera donc pas la position du potentiel chimique relativement aux bandes électroniques. À l'inverse, le cas quantique décrit une électrode où en raison d'un confinement quantique important, la capacitance de la double couche domine la capacitance quantique de l'électrode ($C_q \ll C_{dc}$). Dans ce cas, le potentiel appliqué se traduit par un déplacement du potentiel chimique dans le matériau.

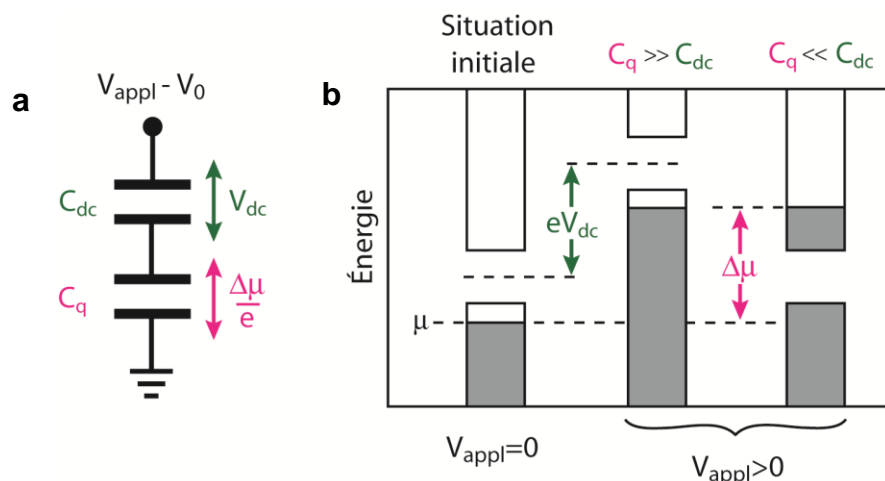


Figure 8-3 : En (a), modélisation de l'interface entre le liquide ionique et les nanotubes par deux capacités en série, où C_q et C_{dc} représentent respectivement la capacité quantique et la capacité de

la double couche. En **(b)**, diagramme des états électroniques d'un semi-conducteur selon l'importance relative des 2 capacités. Adapté avec permission de [176].¹⁸

Pour un nanotube individuel, des calculs ont estimé que la capacitance de la double couche dépassait d'un ordre de grandeur la capacitance quantique du nanotube.[177] Ainsi, un nanotube s'apparente au cas quantique et le potentiel appliqué permet de moduler efficacement le potentiel chimique des nanotubes. Dans la suite, nous supposerons qu'un film de nanotubes corresponde également à cette situation. Les travaux de Wu et al. ont d'ailleurs rapporté une modulation considérable de l'absorption optique liée au déplacement du potentiel chimique dans des films de nanotubes de 150 nm d'épaisseur, à l'aide d'un liquide ionique.[125] Notons que les liquides ioniques conviennent très bien à des matériaux poreux, tels que des réseaux de nanotubes, puisque leur surface importante résulte en un couplage capacitif supérieur à celui mesuré pour une électrode pleine.[178]

Le dopage par un liquide ionique nous a permis de caractériser les propriétés de transport de deux systèmes, soit un film de nanotubes monoparois et un film de nanotubes doubles-parois. Ces derniers ont été intégrés dans ce travail, car leur structure est relativement semblable à celle des nanotubes monoparois. Toutefois, leurs propriétés thermoélectriques ont été peu étudiées dans la littérature.[179,180] De plus, ce type de nanotubes ouvre des perspectives intéressantes liées à une éventuelle ingénierie de leurs propriétés. Comme le courant peut se propager par la paroi interne des nanotubes doubles-parois, il est possible de modifier chimiquement leur paroi externe (par exemple, par une fonctionnalisation covalente), ce qui affecte moins la conductivité électrique du film.[181] Notons par ailleurs que les nanotubes doubles-parois dont nous disposons sont caractérisés par des longueurs appréciables (jusqu'à 10 μm de long), ce qui est avantageux pour leur conductivité électrique.

¹⁸ Adaptation de JACS, Vol. 128, Iddo Heller, Jing Kong, Keith A. Williams, Cees Dekker et Serge G. Lemay, *Electrochemistry at Single-Walled Carbon Nanotubes: The Role of Band Structure and Quantum Capacitance*, pp. 7353-7359, Copyright 2006 avec permission de American Chemical Society.

8.3.2 Méthodologie

La figure 8-4 présente le montage expérimental avec un échantillon typique constitué d'un substrat isolant (verre, quartz ou silicium oxydé) sur lequel est déposée une bande du matériau à caractériser. Des électrodes de palladium (couche d'accroche en titane) ont été déposées perpendiculairement à la bande et avec un espacement d'environ 6,3 mm. Une enceinte cylindrique (diamètre intérieur d'environ 6 mm) de polydiméthylsiloxane (PDMS) est alors placée entre ces électrodes. Notons que le PDMS adhère au substrat grâce à un traitement à l'ozone appliqué pendant une vingtaine de minutes. À la suite du traitement, le PDMS est rapidement déposé sur le substrat, à l'endroit désiré, et l'échantillon est chauffé à 80°C pendant 1 minute. Pendant cette période, une légère pression est exercée avec des pinces sur le morceau de PDMS.

Lors de l'expérience, une électrode en platine est introduite dans le liquide ionique contenu dans l'enceinte de PDMS. Le platine a été choisi pour son travail de sortie élevé (5,1 à 5,9 eV selon l'orientation) [127] et son caractère inerte. De plus, deux thermocouples (type E) avec des jonctions fines (diamètre des fils de 0,003 pouce) sont posés de part et d'autre de l'enceinte sur les électrodes métalliques (de palladium). Ces thermocouples permettront de mesurer la température à ces deux endroits pendant qu'un gradient de température sera appliqué sur l'ensemble de l'échantillon au moyen de deux modules Peltier.

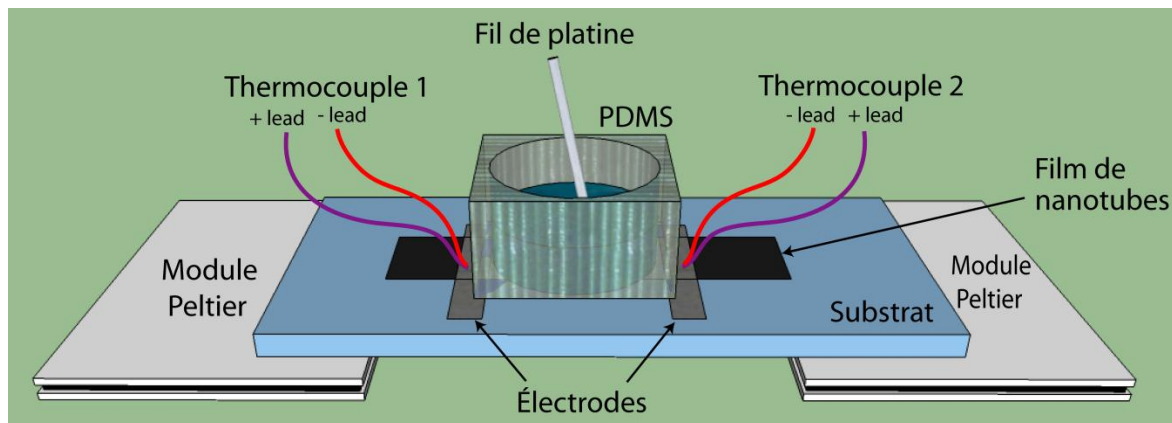


Figure 8-4 : Montage expérimental

Le liquide retenu est le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM PF₆). Celui-ci a été très étudié, est facilement accessible et présente une fenêtre électrochimique légèrement inférieure à 4 V.[182][173]

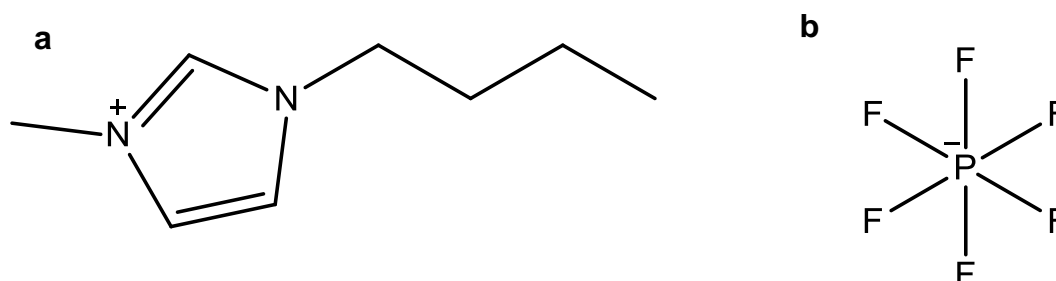


Figure 8-5: Structures chimiques du 1-butyl-3-méthylimidazolium en (a) et du hexafluorophosphate en (b)

Comme la plupart des liquides ioniques, le BMIM PF₆ doit être conservé en milieu anhydre. Une concentration très faible d'eau (100 ppm) est suffisante pour limiter la fenêtre électrochimique du liquide ionique.[173] De plus, le BMIM PF₆ se dégrade lentement en présence d'eau et forme du HF, qui graverait l'oxyde de silicium.[183] Pour ces raisons, nous avons choisi de d'effectuer les expériences dans une boîte à gants.

La configuration électrique finale retenue est représentée sur la figure 8-6. Une amélioration importante dans la stabilité des mesures est attribuée au blindage des thermocouples à l'intérieur de la boîte à gants. De plus, les instruments de mesures, les blindages des thermocouples et le fil de chromel du thermocouple 2 ont été connectés en étoile à une masse commune, soit un tuyau métallique appartenant au système d'air comprimé du bâtiment. La qualité des mesures a également été augmentée en automatisant l'expérience pour que celle-ci puisse se dérouler en continu, en considérant qu'une expérience typique s'échelonnait sur plusieurs jours.

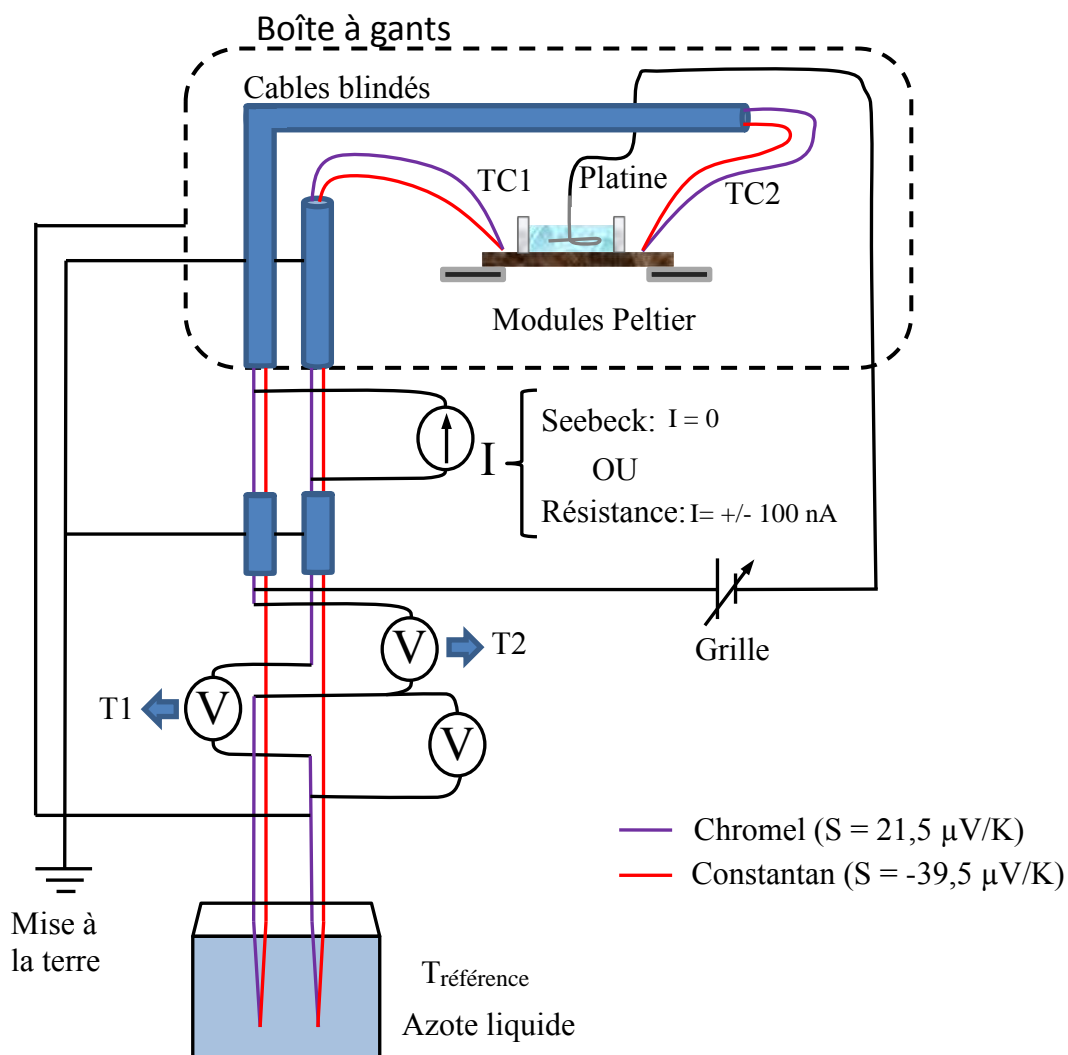


Figure 8-6 : Schéma du circuit électrique

La figure 8-7 illustre la méthode utilisée pour la caractérisation de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Le courant qui circule dans les modules Peltier est modulé de façon périodique afin d'assurer un profil de température cyclique pendant toute la durée de l'expérience (voir figure 8-7a). Les courants ont été choisis pour que les différences de température, mesurées par les thermocouples, balaient une plage d'environ 1 K. Ensuite, des pulses de courant (100 nA suivi de -100 nA) sont appliqués à tous les 20 minutes approximativement. La figure 8-7b montre l'évolution temporelle de la différence de potentiel pendant une période de plus d'une heure. Les importantes marches correspondent aux différents pulses de courants. La résistance électrique a été calculée à partir de la valeur de ces plateaux. La figure 8-7c reprend l'évolution temporelle avec une échelle agrandie pour faire ressortir les variations de potentiel en l'absence de courant.

Une variation périodique peut alors être distinguée, qui est corrélée avec la variation de température. En traçant la différence de potentiel mesurée en fonction de la différence de température, il devient alors possible d'extraire la valeur du coefficient Seebeck.

Afin de caractériser notre matériau en fonction de sa densité de porteurs, ces mesures ont été itérées pour différents potentiels appliqués sur la grille (fil de platine). Toutefois, la mobilité réduite des ions dans le liquide ionique et l'absence d'une électrode de référence dans le montage impose un balayage lent au niveau de la grille. Dans le cas d'un balayage trop rapide, la double couche au niveau des électrodes n'est pas complètement formée. Des ions sont encore en mouvement, ce qui implique qu'un courant doit être injecté au niveau de l'électrode de grille, et qu'en conséquence, le potentiel ressenti par le matériau ne correspond pas au potentiel appliqué sur la grille. Ce mouvement d'ions se manifeste également par un décalage de potentiel : les fluctuations périodiques de potentiel (présentées à la figure 8-7 c) se trouvent déportées vers des potentiels de plus en plus élevés à mesure que le courant à injecter à la grille devient important.

Afin d'assurer la reproductibilité de nos mesures, nous avons choisi d'effectuer un balayage du potentiel appliqué sur la grille à vitesse constante. Les paramètres du balayage ont été différents selon les échantillons, mais dans tous les cas, la durée totale du balayage correspondait à une durée de l'ordre de plusieurs jours.

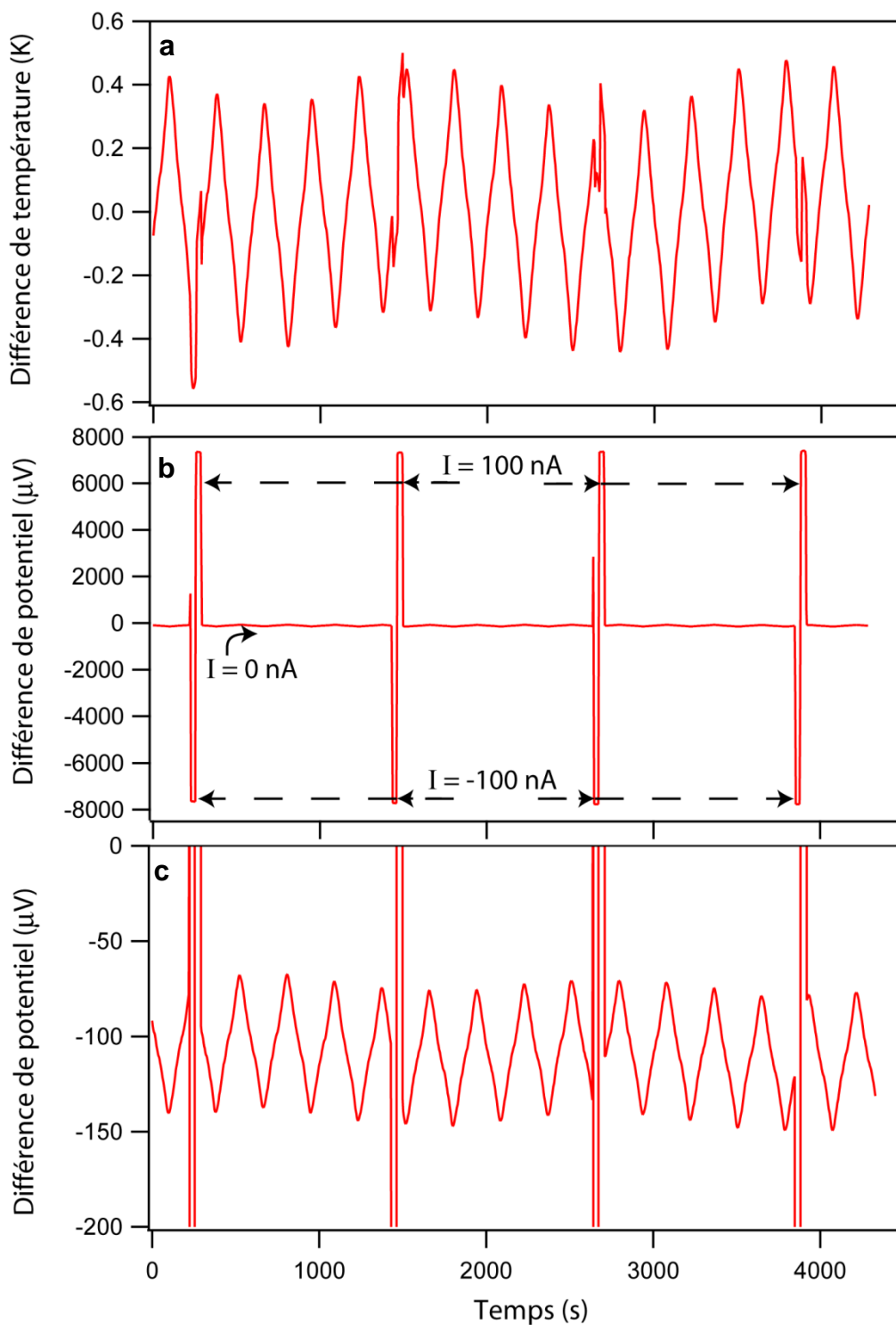


Figure 8-7 : Évolution de la différence de température mesurée par les deux thermocouples (a) et de la différence de potentiel correspondante (b) et (c). L'échelle choisie en (b) permet de faire ressortir les variations de potentiel suite aux pulses de courant, alors qu'en (c), l'échelle est agrandie afin de faire ressortir le comportement de la courbe sans courant.

8.3.3 Résultats

La résistance électrique et le coefficient Seebeck d'un film de nanotubes monoparois ayant une épaisseur d'environ 140 nm sont présentés à la figure 8-8a en fonction du potentiel appliqué sur l'électrode de platine plongée dans le liquide ionique. Chaque point correspond à une mesure effectuée après un délai de 12 heures pour que le système se soit ajusté au potentiel appliqué.

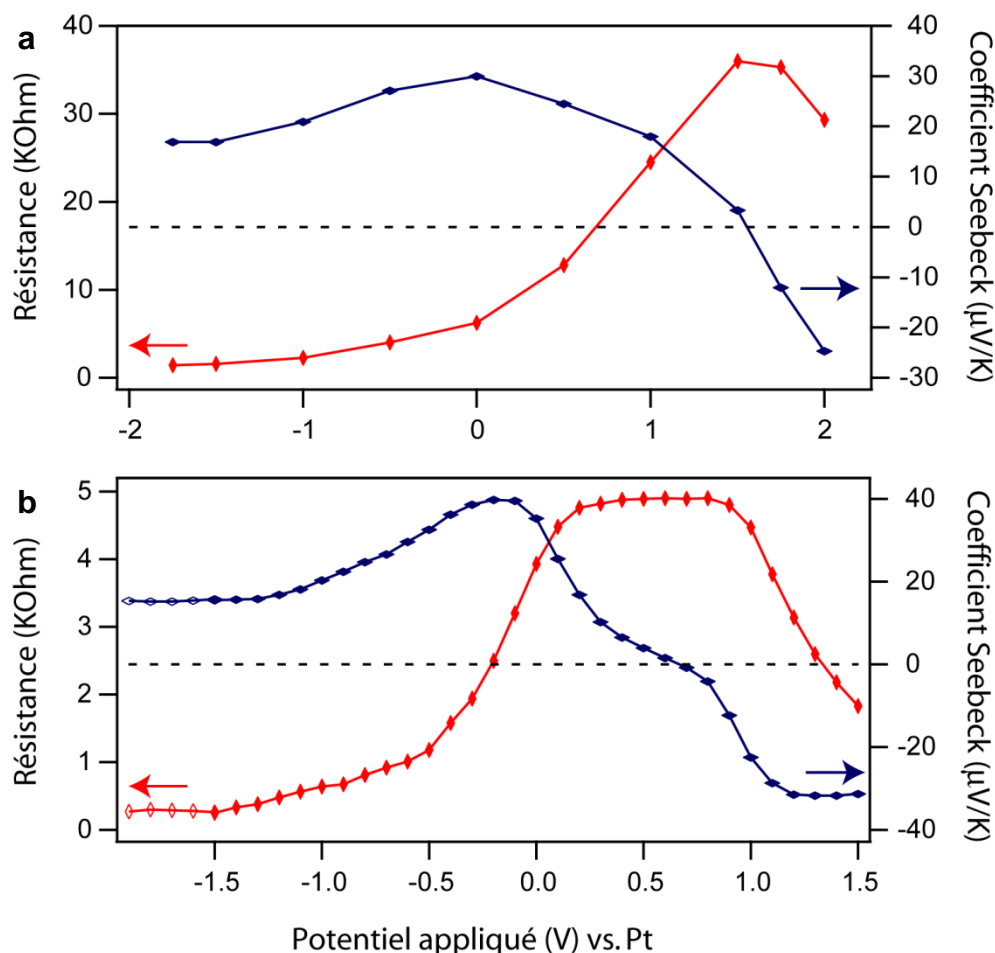


Figure 8-8 : Résistance et coefficient Seebeck d'un film de nanotubes monoparois en (a), doubles-parois en (b), en fonction du potentiel appliqué sur l'électrode de platine, plongée dans le liquide ionique. Chaque point a été obtenu après une attente de 12 heures en a, de 160 minutes en b pour stabiliser le courant.

Les résultats d'une caractérisation similaire, mais effectuée sur un film de nanotubes doubles-parois ayant une épaisseur d'environ 90 nm, apparaissent à la figure 8-8b. L'expérience consistait

alors à appliquer des pas de $-0,1$ V au potentiel appliqué avec des temps d'attente de 160 minutes par mesure. Afin de valider que le balayage était suffisamment lent pour laisser le temps aux ions d'atteindre un état d'équilibre, un arrêt de 12 heures a été programmé lorsqu'un potentiel de $-1,5$ V a été atteint. Les mesures réalisées par la suite sont représentées par des losanges creux. Or, comme la conductivité et le coefficient sont restés pratiquement inchangés malgré ce délai, nous pouvons supposer que cette condition est bien réalisée.

Les profils de résistances et de coefficient Seebeck présentent des tendances similaires pour les films de nanotubes monoparois (figure 8-8a) et doubles-parois (8-8b). Pour les deux types de films, le coefficient Seebeck s'inverse à un potentiel où la résistance électrique est approximativement maximale. De plus, le coefficient Seebeck est négatif (positif) à des potentiels supérieurs (inférieurs) à ce potentiel d'inversion. Cette inversion du coefficient Seebeck correspond en principe à l'état intrinsèque du film de nanotubes. À des potentiels supérieurs, les porteurs majoritaires sont des électrons, d'où un coefficient Seebeck négatif. À l'opposé, à des potentiels inférieurs, le film serait dopé en trous et le coefficient Seebeck prendrait un signe positif.

Nous nous intéresserons d'abord aux films de nanotubes doubles-parois dont la caractérisation est plus précise grâce aux pas plus petits. La résistance électrique de ces films est caractérisée par un large pic dont le maximum forme un plateau d'une largeur d'environ $0,7$ V. La résistance, alors d'environ $4,8$ k Ω , devient approximativement 25 fois plus faible à des potentiels de grille inférieurs à $-1,5$ V. En s'écartant de l'état intrinsèque, le coefficient Seebeck (en valeur absolue) augmente d'abord lentement, puis plus rapidement lorsque le plateau est dépassé. Il devient alors maximal et redescendra si on s'en éloigne encore plus. Cette diminution du coefficient n'est observée que sur le côté gauche (dopage P) de nos données, mais nous pensons qu'elle aurait été également visible du côté droit (dopage N) si des potentiels supérieurs à $1,5$ V avaient été appliqués, en raison de la symétrie électron-trou caractérisant les nanotubes.

Pour le film de nanotubes monoparois, l'existence d'un plateau est difficile à vérifier en raison de l'espacement plus important entre les mesures. On peut néanmoins affirmer que le maximum est

situé à des potentiels plus positifs. En fait, il semble qu'un potentiel de 2 V appliqué à la grille ne dope que faiblement le film en électrons.

Pour guider notre analyse, il est intéressant de présenter les spectres d'absorption optique pour les deux types de films étudiés (figure 8-9), qui reflètent les propriétés électroniques des nanotubes en présence. La courbe en rouge a été mesurée sur un échantillon de nanotubes monoparois alors que celle en vert, sur un échantillon de doubles-parois. Comme expliqué au chapitre 2, le spectre est dominé par des pics correspondant aux différentes transitions d'origine excitonique, dont la position en énergie dépend du vecteur chiral des nanotubes. Les transitions de plus basse énergie ont été identifiées pour les deux échantillons. Les maxima se situent à 0,62 eV pour les doubles-parois et à 0,74 eV pour les monoparois. Nous rappelons que pour les nanotubes doubles-parois, cette transition correspond à la première transition des parois externes et semi-conductrices.

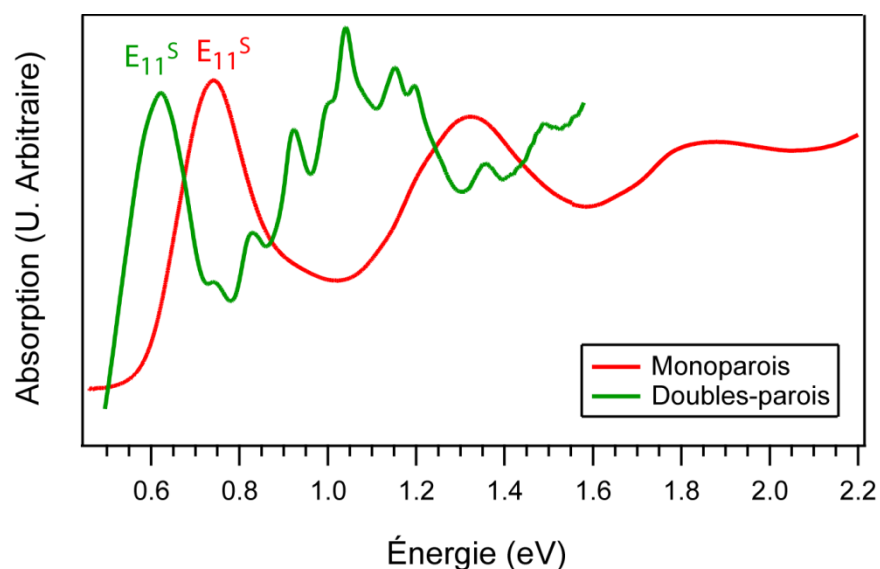


Figure 8-9 : Spectre d'absorption optique d'un film de nanotubes monoparois (en rouge) et d'un film de nanotubes doubles-parois (en vert). La première transition excitonique des monoparois et des parois externes des doubles-parois est identifiée.

8.3.4 Discussion

Nous expliquons le plateau dans la résistance mesurée pour le film de doubles-parois par la structure électronique de ces nanotubes. En effet, les spectres d'absorption ont révélé que pour ces nanotubes, la bande interdite optique des parois externes est d'environ 0,6 eV. Or, cette énergie correspond approximativement à la largeur du plateau observé de la résistance en fonction du potentiel appliqué.¹⁹ Cette attribution a d'autant de sens que le niveau intrinsèque, correspondant à un coefficient Seebeck nul,²⁰ est situé près du centre de ce plateau. Notons que la largeur du plateau peut être bien définie en raison de la faible dispersion en énergie de cette première transition. Par ailleurs, une constatation similaire a été observée dans une expérience précédente d'électrochimie, où l'on s'intéressait à l'évolution de l'émission Raman de différents nanotubes selon leur niveau de dopage.[184] En traçant l'intensité des pics Raman selon le niveau de dopage, des plateaux ont été obtenus dont la largeur coïncidait également avec la bande interdite optique des nanotubes semi-conducteurs.²¹

Pour les potentiels correspondant au plateau, le potentiel chimique serait donc situé à l'intérieur de la bande interdite des parois semi-conductrices. En conséquence, la conductivité électrique, dominée par les parois métalliques, serait pratiquement indépendante de la grille sur cette plage. La situation change lorsque la première transition est atteinte, et la contribution des parois semi-conductrices fait chuter la conductivité électrique.

Il est probable que la forme du profil de résistance présente des structures propres à d'autres transitions excitoniques. Toutefois, ces transitions sont plus difficiles à observer à des énergies

¹⁹ La concordance entre la largeur du plateau et l'énergie de la première transition excitonique supporte l'hypothèse que le déplacement du potentiel chimique correspond au potentiel appliqué. Il s'agirait alors d'un déplacement rigide à travers la densité d'états électroniques des nanotubes.

²⁰ Le coefficient Seebeck est nul au niveau intrinsèque en raison de la symétrie électron-trou dans les nanotubes.

²¹ Pour les nanotubes, l'effet Raman est amplifié lorsque l'énergie du laser est en résonance avec l'énergie correspondant à une transition optique des nanotubes. Toutefois, il est possible de faire disparaître par dopage cette résonance si la singularité de Van Hove correspondant à la transition optique est pleine, ce qui rend la transition optique interdite.

supérieures, étant donné qu'elles sont plus dispersées en énergie et qu'elles surviennent à des potentiels où la conductivité électronique est supérieure, ce qui diminue d'autant plus leur contribution relative. Finalement, la précision de nos mesures n'était pas suffisante pour permettre la résolution d'aussi fins détails, compte tenu de la faible résistance du dispositif.

Le profil du coefficient Seebeck montre qu'un dopage intermédiaire (avec un potentiel chimique à environ 1-1,5 V par rapport au niveau intrinsèque) doit être considéré si on cherche à maximiser ce dernier. Dans ce cas, des valeurs de près de 40 $\mu\text{V/K}$ peuvent être obtenues.²² De plus, le comportement à forts dopages est caractérisé par des diminutions du coefficient Seebeck, tel que celui prédit par la loi de Mott.

8.4 Perspectives et conclusion

La méthode de caractérisation avec un dopage par liquide ionique représente une piste prometteuse afin d'évaluer le facteur de puissance thermoélectrique ($S^2\sigma$) maximal d'un film de nanotubes de carbone et l'état de dopage des nanotubes. Cette méthode permet aussi d'étudier l'impact de différents paramètres, tels le diamètre moyen des nanotubes ou leur degré d'alignement sur le coefficient Seebeck, ce qui pourrait nous guider vers des films présentant un meilleur potentiel thermoélectrique. Évidemment, comme ces paramètres peuvent également influencer sur la conductivité thermique du film, cette dernière propriété devrait être évaluée afin de déterminer si effectivement, le gain sur le facteur de puissance se traduit par une amélioration du facteur ZT.

Pour les films (faits d'un ensemble de nanotubes métalliques et semi-conducteurs) qui ont été considérés dans ce travail, le coefficient ZT présente des valeurs modestes ($< 0,001$), ce qui montre que ces films sont encore très loin d'une application commerciale. Cette méthode servirait alors principalement à une avancée des connaissances fondamentales. Nous croyons toutefois que les perspectives pourraient être différentes pour des films composés uniquement de nanotubes

²² Notre calcul comporte une erreur liée à la présence de régions, sous l'enceinte de PDMS, où le film n'est pas exposé au liquide ionique.

semi-conducteurs. Grâce à l'absence des nanotubes métalliques, ces films devraient profiter d'un coefficient Seebeck supérieur. L'importance de cette amélioration ne peut être prédite, mais les valeurs de coefficients Seebeck mesurées pour des nanotubes individuels semi-conducteurs (allant jusqu'à $260\mu\text{V/K}$) sont très encourageantes. Ces films seraient donc des candidats très prometteurs à caractériser avec la méthodologie développée dans ce chapitre.

Finalement, il faut réaliser que les mesures présentées dans ce chapitre sont encore préliminaires, mais qu'avec l'expérience acquise, de nouvelles caractérisations, plus précises seront possibles afin d'évaluer finement les dépendances vis-à-vis du dopage. Par exemple, la mesure du potentiel appliqué au liquide ionique serait plus exacte si elle était effectuée à l'aide d'une seconde électrode de platine, qui resterait flottante. Des efforts dans ce sens sont actuellement en cours au laboratoire.

CHAPITRE 9 DISCUSSION GÉNÉRALE

Nous avons présenté au chapitre précédent une méthodologie permettant la maximisation du coefficient de puissance ($S^2\sigma$) pour des films de nanotubes par une optimisation de leur niveau de dopage. Une telle optimisation se traduira notamment par une photoréponse supérieure des films de nanotubes. Pour y parvenir, il est nécessaire d'établir un protocole permettant d'atteindre les dopages désirés sur les régions appropriées. Comme une photoréponse d'origine thermoélectronique requiert une variation de coefficient Seebeck, il faudrait concevoir deux régions au minimum présentant des dopages distincts, ce qui peut devenir problématique lorsqu'on travaille avec des films suspendus. Le recours à une mince membrane d'oxyde ou de nitrure permet de faciliter cette opération, mais contribue par ailleurs à augmenter la conductance thermique du système, ce qui nuit à la détectivité de la thermopile. Advenant que les différentes régions puissent être correctement dopées, nous disposerions alors de films optimisés qui afficheraient des performances de détection lumineuses bien supérieures à celles observées au chapitre 7. Une photoréponse accrue permettrait également une détection plus fine des variations de la pression environnante. Cet usage apparaît cependant limité en raison de la grande sensibilité des nanotubes et des possibles transferts de charge liées à l'adsorption de différentes espèces gazeuses.

Il apparaît intéressant de se questionner sur les limites de performances d'une thermopile basée sur un film suspendu de nanotubes dans des contextes de détection thermique ou de génération thermoélectrique. Pour la détection, les performances peuvent être évaluées à l'aide du facteur de mérite présenté au chapitre 7, soit la détectivité spectrale du détecteur. Dans le cas d'une thermopile non refroidie, comme il s'agit d'un détecteur thermique, la détectivité est limitée ultimement par le bruit associé à sa propre émission thermique radiative, qui impose une limite de $2,8 \cdot 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} / \text{W}$. [185] En raison du bruit additionnel lié à l'émission du fond, cette limite est réduite d'un facteur $\sqrt{2}$ supplémentaire, si le détecteur est exposé à un environnement à température ambiante. Néanmoins, ces limites ne sont généralement pas atteintes. En effet, la détectivité d'une thermopile dépend également des propriétés thermoélectriques des matériaux utilisés. Le calcul précis varie selon la géométrie de la thermopile. Pour une thermopile idéale, illustrée à la figure 9-1, un calcul théorique a montré que la détectivité optimale dépendait de la

racine du facteur ZT calculé pour le thermocouple, $Z_{A/B} = \frac{(S_A - S_B)^2}{(\sqrt{\kappa_A \rho_A} + \sqrt{\kappa_B \rho_B})^2}$, où S , κ et ρ sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et la résistivité des éléments thermoélectriques A et B.[186] Le raisonnement est basé sur l'hypothèse que la détectivité maximale est obtenue lorsque les pertes par radiation de la membrane absorbante sont identiques aux pertes par conduction thermique à travers les thermocouples qui la supportent.

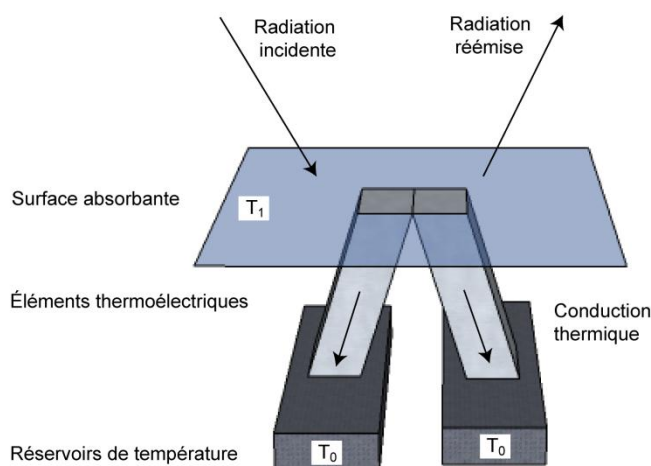


Figure 9-1 : Représentation d'une thermopile idéale. Une membrane absorbante est soutenue par deux éléments « thermoélectriques », ayant des coefficients Seebeck différents. La température de la membrane, T_1 , dépend des rayonnements incidents et réémis, ainsi que de la conduction thermique à travers les éléments thermoélectriques. La thermopile génère un signal de sortie entre les deux réservoirs de température.

Selon notre modèle théorique développé au chapitre 3 où les pertes par radiation avaient été négligées, nous nous attendons à ce que la détectivité d'une thermopile basée sur un film suspendu de nanotubes suive les mêmes tendances face aux différentes propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck, conductivités électrique et thermique). L'hypothèse à l'effet que les pertes radiatives sont négligeables, qui est réaliste pour des films relativement épais (comme ceux des chapitres 5 et 6) devrait néanmoins être reconsidérée pour des films minces quand la radiation thermique est appréciable comparativement à la conduction thermique. En effet, le profil de température induit par le laser est triangulaire seulement si la chaleur irradiée par le film est faible en comparaison avec les pertes par conduction thermique. Pour les films minces, dont ceux utilisés au chapitre 7, il est fort probable que le profil de température soit

non triangulaire, et que le modèle induise une erreur (qui sera estimée dans la suite du texte) lors de l'extraction des profils du coefficient Seebeck.

La radiation émise par le film de nanotubes mérite une attention particulière lorsqu'on cherche à optimiser les performances de la thermopile. En effet, un film pour lequel l'essentiel de l'énergie absorbée est dissipée par conduction thermique (cas d'un film épais avec une radiation négligeable) représente un dispositif non optimisé puisqu'il est possible d'augmenter la détectivité du détecteur en réduisant l'épaisseur du film. Cet amincissement entraîne des augmentations des résistances thermique et électrique du dispositif, lesquelles ont chacune des répercussions opposées sur la détectivité. Néanmoins, comme la détectivité varie avec l'inverse de la racine de la résistance électrique, mais linéairement avec l'élévation de température de l'élément absorbant, cet amincissement peut améliorer la détectivité si la radiation est négligeable (puisque la différence de température augmente alors presque linéairement avec la résistance thermique). Sans mécanisme radiatif, cette dernière condition serait toujours réalisée et on s'attendrait à ce que la détectivité puisse augmenter jusqu'à atteindre la limite associée au rayonnement thermique. La radiation limite toutefois la température de l'élément absorbant et par le fait même restreint la détectivité à des valeurs plus faibles.

L'impact de la radiation a été estimé en ajoutant dans l'équation de Fourier un terme linéarisé (en température) représentant la radiation. Cette approximation est justifiée pour des écarts de température faibles comparativement à la température moyenne du système. La correction radiative s'écrit alors à l'aide d'une expression semblable à celle utilisée pour la convection, mais avec un paramètre h donné par:

$$h = 4\tilde{\epsilon}\sigma_s T_0^3, \quad (9-1)$$

où $\tilde{\epsilon}$ est l'émissivité des nanotubes, σ_s est la constante de Stefan-Boltzmann, T_0 est la température moyenne du système.

Cette dernière correction nous permet de modéliser le PV qui serait généré à partir d'un profil de coefficient Seebeck local donné en tenant compte de la radiation. Cependant, en raison des profils de température non-triangulaire, le cheminement inverse, soit la déduction d'un profil de

coefficient Seebeck à partir de la dérivée du PV, n'est plus aussi simple. Afin d'évaluer l'erreur commise en négligeant la radiation, nous avons imaginé l'expérience suivante. Nous sommes partis d'un profil de coefficient Seebeck local connu, soit un coefficient de $25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié gauche du film et de $-25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié droite. Nous avons modélisé le PV que nous aurions obtenu, pour différentes situations (voir figure 9-2a). En l'absence de radiation, le PV est caractérisé par un profil triangulaire. Les profils ont été également calculés en incluant une contribution radiative, pour des films de différentes épaisseurs (150 nm et 500 nm) et en considérant une émissivité de 0,6.[187] Il importe de préciser que dans toutes ces situations, une différence de température de 10°C , au centre du film, a été supposée. Cette situation correspond en effet à une expérience, où l'élévation de température moyenne (qui est supposée égale à la moitié de l'élévation maximale) peut être déterminée par une méthode bolométrique. À la figure 9-2b, les profils de coefficient Seebeck local ont été extraits des différentes courbes de PV en utilisant la relation de notre modèle, qui assume des profils de températures triangulaires. La figure 9-2b montre que dans le cas où la radiation est négligeable, on retrouve bel et bien le profil de coefficient Seebeck local initial. Cependant, en présence de radiation, le profil trouvé peut s'écarter du profil initial. Les déviations s'accroissent d'ailleurs avec un amincissement du film, conformément à nos prédictions.

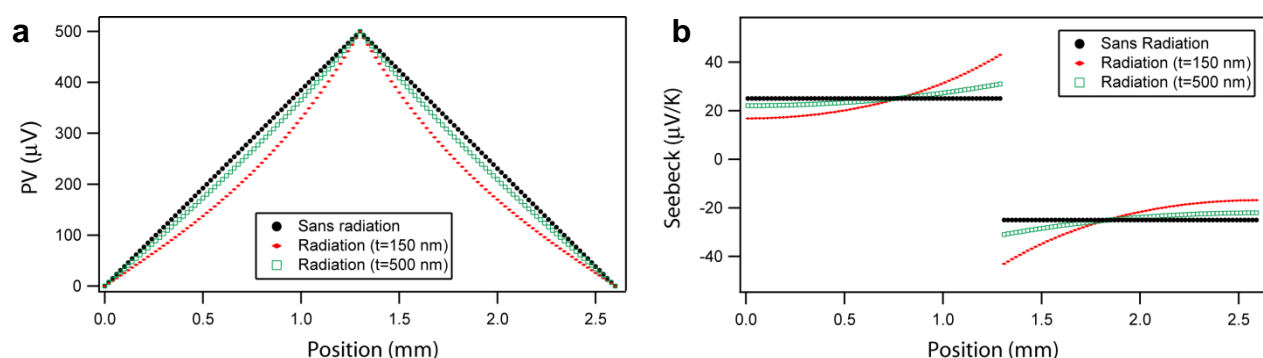


Figure 9-2 : **(a)** Modélisation du PV d'un film suspendu de 2,6 mm en fonction de la position de l'illumination locale pour un film dont le coefficient Seebeck est de $25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié gauche et de $-25 \mu\text{V/K}$ sur la moitié droite. Le PV a été calculé en absence et en présence de radiations pour des films de différentes épaisseurs et avec une différence de température maximale de 10°C au centre du film. **(b)** Profils de coefficient Seebeck déduits à partir des profils de PV, en utilisant la relation entre la dérivée du PV et du coefficient Seebeck local.

En comparant la forme du profil à la figure 9-2b avec celle de la figure 7-7, on retrouve une certaine similarité, notamment sur la moitié gauche du film, qui n'avait jamais été exposée au potassium. La remontée du coefficient Seebeck, au centre, qui avait été expliquée par une désorption partielle des groupements nitriques, pourrait donc être un artefact dont l'origine est liée à notre hypothèse que la radiation thermique est négligeable.

Ces résultats suggèrent par ailleurs que les profils de coefficients Seebeck, mesurés au chapitre 6 sur des films d'environ 450 nm, comporteraient une légère erreur, qui serait de l'ordre de plusieurs $\mu\text{V/K}$. La caractérisation du coefficient Seebeck local par balayage du PV ne présenterait donc pas la même précision qu'une mesure du coefficient Seebeck globale. Néanmoins, cette technique est très intéressante afin de fournir un portrait global et peut servir de guide pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques d'un film de nanotubes.

Un second attrait de la thermopile est la génération thermoélectrique servant notamment à la conversion d'énergie solaire. Puisque la thermopile est un système thermoélectrique, nous nous attendons à ce que ses performances soient liées au facteur ZT et qu'ultimement celles-ci soient limitées par le rendement de Carnot. Or, le rendement de Carnot croît avec la différence de température entre les réservoirs. Par conséquent, le rendement maximal de notre thermopile est d'environ 6% pour une élévation de température moyenne de 10°C . En réalité, le rendement réel de notre thermopile correspond à seulement une fraction du 6%, en raison du faible ZT des réseaux de nanotubes et de leur absorption optique inférieure à 100%. Pour que ces systèmes puissent concurrencer les cellules photovoltaïques, il apparaît nécessaire d'augmenter considérablement cette différence de température. On pourrait penser notamment à réduire la conductance thermique en amincissant le film, de façon à augmenter l'élévation de température moyenne. Cependant, un tel amincissement aurait également un effet néfaste, soit de réduire l'absorption optique. Le double rôle des nanotubes, qui agissent à la fois comme élément absorbant et comme thermocouples, complique donc l'optimisation du dispositif. D'autre part, en cherchant des conditions qui permettent d'augmenter la différence de température, on s'attend à ce que les effets de radiation deviennent de plus en plus importants, au point de ne plus pouvoir les négliger.

CONCLUSION

10.1 Rappel des objectifs

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse avaient pour objectif principal de vérifier l'existence et l'importance d'effets photo-thermoélectriques dans l'activité optoélectronique de films de nanotubes de carbone, un ensemble d'objets nanométriques aux propriétés complexes et prometteuses. L'étude visait ainsi à mieux comprendre les mécanismes responsables de la photoconductivité dans les films de nanotubes de carbone, pour laquelle plusieurs interprétations divergentes avaient été proposées. Finalement, notre travail cherchait à identifier les conditions permettant l'optimisation des effets photo-thermoélectriques afin de vérifier leur potentiel pour une nouvelle classe de dispositifs, qui serviraient à la photodétection ou à la conversion lumineuse.

10.2 Synthèse et contributions originales

La contribution la plus significative de cette thèse est certainement d'avoir identifié le rôle capital joué par les effets photo-thermoélectriques dans la photoréponse de films de nanotubes de carbone. La portée de ces effets a été démontrée en étudiant la photoréponse découlant du balayage de films de nanotubes par un faisceau lumineux très étroit. Des signatures particulières ont été observées, dont les principales caractéristiques ont été expliquées à l'aide de modèles basés sur des effets photo-thermoélectriques, autant pour des films suspendus que déposés sur substrat. Nos résultats ont montré la nécessité d'une analyse fine, afin de pouvoir discriminer les effets photo-thermoélectriques, souvent ignorés, d'un autre mécanisme, comme celui associé à la dissociation d'un exciton sous champ électrique. Cette découverte a ouvert la voie à un deuxième résultat majeur, soit la conception d'un dispositif qui optimise les effets photo-thermoélectriques et qui fonctionne sur le principe d'une thermopile, dans une perspective de photodétection et de génération thermoélectrique. Plus spécifiquement, notre travail a permis d'obtenir les résultats suivants :

- *Développement d'un modèle théorique simplifié décrivant la contribution des effets photo-thermoélectriques.*

Un modèle théorique simple, développé à partir de l'équation de conservation d'énergie, a permis de lier la composante d'origine photo-thermoélectrique du PV au profil de coefficient Seebeck local d'un film de nanotubes suspendu placé dans une enceinte sous vide. La validité du développement est cependant astreinte à des hypothèses assez strictes, qui assurent des profils de température triangulaires suite à une illumination locale du film. Cette relation suppose entre autres que les électrodes dissipent efficacement la chaleur, que les élévations de températures induites par le laser soient relativement faibles et que les dissipations par convection et radiation soient négligeables. La relation découlée permet d'utiliser le balayage du PV comme un outil de caractérisation des propriétés thermoélectriques d'un film de nanotubes de carbone. Inversement, le modèle permet également de prédire la photoréponse résultant d'un profil de coefficient Seebeck, ce qui ouvre la voie à une ingénierie de la photoréponse.²³

Les limites de notre modèle ont été discutées par une analyse des erreurs commises en négligeant la radiation et la convection. L'ajout d'un mécanisme de diffusion supplémentaire (par rapport à la conduction thermique dans le film) modifie les profils de température et par conséquent, le PV des films suspendus. L'erreur commise n'a pu être obtenue directement puisque nous n'avons pas trouvé de relation permettant d'extraire le profil de coefficient Seebeck d'un film à partir de son PV lorsque ces mécanismes devenaient importants. Des observations expérimentales ont cependant montré que les effets de la convection étaient faibles pour des pressions environnantes inférieures à 10^{-2} Torr. Quant à la radiation, son impact sur les profils de température a été quantifié à l'aide de la relation de Stefan-Boltzmann. Nous avons ainsi observé que la validité de notre hypothèse dépendait significativement de l'épaisseur et de la longueur du film suspendu, et que l'erreur devenait appréciable pour des films de 2,6 mm de longueur ayant une épaisseur inférieure à 500 nm.

²³ À condition de demeurer à l'intérieur des hypothèses du modèle.

- *Fabrication de films suspendus de nanotubes de carbone.*

Un protocole a été élaboré afin de suspendre des films de nanotubes de carbone au-dessus de tranchées allant jusqu'à six millimètres de longueur. Le protocole s'inspire de celui utilisé pour déposer des films sur un substrat et qui recourt à un bain d'acétone pour dissoudre la membrane de nitro-cellulose. Le séchage de l'échantillon constitue cependant une étape critique, car une accumulation de solvant peut provoquer la déchirure du film. Pour des échantillons comportant des films suspendus très minces (150 nm et moins), le séchage a été réalisé à l'aide d'un sécheur super-critique. Les films ainsi obtenus sont caractérisés par une très grande planarité. Pour des films plus épais, il est possible de procéder sans sécheur super-critique, en sortant les échantillons du bain d'acétone à la verticale, de façon à faciliter l'évacuation du solvant.

Si le protocole développé dans cette thèse était adapté à des travaux de recherche universitaire, nous croyons qu'il serait par contre difficilement utilisable dans un contexte industriel. En effet, les problèmes associés au séchage des films suspendus risquent de constituer des obstacles importants, qui restreignent son utilisation à plus grande échelle et avec un taux de succès élevé. Afin de produire des dispositifs à bas coût, nous pensons qu'il serait plus prometteur de considérer un transfert « à sec » de films de nanotubes, une avenue qui a été proposée récemment par Nasibulin *et al.*[188]

- *Identification du mécanisme dominant pour le PV de films suspendus*

La caractérisation du PV de films suspendus a fait ressortir une contribution dominante d'origine photo-thermoélectrique, dont l'amplitude était considérable, dépendante de la position du faisceau lumineux et liée aux variations de coefficient Seebeck le long du film. Afin d'obtenir des échantillons avec des profils non-uniformes de coefficient Seebeck, les films avaient été soumis à des recuits par courant. Pour ces films, les contributions d'un mécanisme lié aux barrières Schottky sont apparues négligeables : les maxima du PV ne coïncident pas avec les jonctions nanotube-électrode, mais se trouvent plutôt localisés à l'intérieur de la région suspendue. De plus, des PV ayant des profils très similaires ont été obtenus pour des échantillons où la position des jonctions nanotube-électrode différait significativement. L'ensemble des observations (dépendance temporelle du PV ainsi que dépendances selon la longueur d'onde d'excitation, l'intensité du faisceau lumineux et la température de l'échantillon) était en accord avec le modèle

théorique développé et les variations relatives de coefficient Seebeck déduites à partir du PV ont été interprétées par la désorption d'espèces dopantes (de type P) au centre du film.

- *Étude de la photoconductivité d'un film sur substrat – Identification du rôle des jonctions entre le film de nanotubes et les électrodes métalliques*

La photoconductivité sous illumination locale d'un film de nanotubes sur substrat a été réinterprétée à l'aide d'un mécanisme photo-thermoélectrique, ce qui contraste avec le modèle de photoexcitation proposé dans plusieurs publications récentes. Nos conclusions s'appuient sur l'étude du profil de la photoconductivité (et principalement de ses maxima localisés aux jonctions nanotube-électrode) en fonction de différents paramètres, tels les propriétés du substrat, les dimensions du film et la nature des électrodes. Les résultats font ressortir l'importance d'une contribution d'origine thermique et liée à la différence de coefficients Seebeck à l'hétérojonction nanotube-électrode. Ainsi, nos travaux ouvrent la voie à l'optimisation de la photoconductivité des films sur substrat en contrôlant, par exemple, la dissipation thermique du substrat ou en modulant les coefficients Seebeck des nanotubes. Par ailleurs, nos résultats précisent les conditions pour lesquels notre modèle théorique, qui néglige l'effet des jonctions nanotube-électrode, est valable.

- *Observation de la désorption d'espèces chimiques adsorbées sur des films suspendus de nanotubes au moyen du PV*

Nous avons montré que le balayage du PV représentait un outil de caractérisation apte à suivre les effets liés à l'adsorption et la désorption d'espèces chimiques sur des films suspendus de nanotubes. L'évolution des films soumis à une série de recuits par courant d'intensités croissantes a été analysée à partir des coefficients Seebeck locaux. Afin d'extraire ces profils, la connaissance de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck global du film est indispensable. Plusieurs tendances distinctes ont été observées dans l'évolution du profil de coefficient Seebeck local. Ainsi, les recuits par courant ont successivement induit une légère diminution, une augmentation puis une forte diminution (résultant en une inversion) du coefficient Seebeck. Ces comportements, qui étaient initiées dans la région centrale du film et qui s'étendaient par la suite vers les régions latérales (voisines des électrodes) portent la signature d'une désorption non-uniforme d'espèces chimiques adsorbées. Les deux dernières phases

(augmentation suivie d'une forte diminution du coefficient Seebeck) suggèrent par ailleurs une variation importante de dopage, liée par exemple à la désorption d'espèces dopantes (de type P), tels les groupements nitriques et le couple rédox eau-dioxygène.

L'effet de l'adsorption d'une espèce gazeuse, i.e. le dioxygène, a également été vérifié en introduisant l'espèce gazeuse dans la chambre. Une cinétique très lente a été observée, qui a résulté en l'inversion du coefficient Seebeck sur l'ensemble du film (retour à un coefficient Seebeck positif). Le mécanisme exact d'adsorption reste encore à être précisé, mais un rôle possible de l'eau pour permettre un transfert de charge entre les nanotubes et le dioxygène a été évoqué.

L'attrait de cette méthodologie réside dans la possibilité d'effectuer des recuits très courts et d'intensités contrôlées. Une caractérisation en parallèle avec un spectromètre de masse, afin d'identifier précisément les espèces désorbées, a d'ailleurs été proposée.

▪ *Conception et optimisation d'une thermopile pour la détection optique*

Nous avons réalisé la première thermopile basée sur des nanotubes en implantant un profil de dopage correspondant à celui d'une jonction PN dans un film suspendu de nanotubes. Cette configuration représente effectivement une thermopile, dans la mesure où le film de nanotubes forme simultanément l'élément absorbant du détecteur et les branches actives de coefficients Seebeck différents. Par ailleurs, un développement basé sur notre modèle théorique nous a confirmé qu'une telle configuration, où le coefficient Seebeck était maximal sur une moitié du film et minimal sur l'autre, était idéale puisqu'elle maximisait la photoréponse. Pour réaliser ce dispositif, du potassium a été évaporé localement sur un film suspendu préalablement dopé en trous par des groupements nitriques. Les performances du prototype ont été caractérisées dans le visible et le proche infrarouge. Une détectivité maximale de $2 \cdot 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2} / \text{W}$ a été obtenue, ce qui est inférieur aux détectivités maximales d'un détecteurs thermiques non refroidis, mais comparable avec la détectivité des bolomètres basés sur des nanotubes de carbone. Plusieurs pistes permettant d'améliorer les performances du détecteur ont été proposées : un meilleur contrôle des profils de coefficients Seebeck, une optimisation de la géométrie du film et l'enrichissement du film en nanotubes semi-conducteurs. Finalement, l'intérêt d'un détecteur

basé sur les nanotubes de carbone repose également sur la possibilité d'une détection dans la gamme des terahertz.

- *Conception d'une plateforme permettant l'étude du coefficient Seebeck en variant la densité de porteurs d'un film de nanotubes*

Nous avons présenté un montage permettant de caractériser simultanément la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de films de nanotubes selon leur densité de charges. L'approche privilégiée, qui recourt à un liquide ionique pour contrôler le potentiel chimique des nanotubes, s'est avérée avantageuse, car elle permet de caractériser des films d'épaisseur modérée (dizaines et centaines de nanomètres). Des variations importantes de coefficient Seebeck ont été observées pour des films de nanotubes monoparois et doubles-parois en fonction du potentiel appliqué au liquide ionique. Les mesures ont nécessité toutefois des temps de stabilisation considérables (plusieurs heures). L'inversion du signe du coefficient Seebeck, qui coïncide avec le maximum de résistance électrique, a été expliquée par un dopage correspondant au niveau intrinsèque des nanotubes. De plus, nous croyons que la forme du plateau observée dans la résistance électrique du film de doubles-parois reflète la structure électronique associée à la paroi externe de ces nanotubes. Cette caractérisation apparaît très prometteuse afin d'étudier les paramètres qui affectent le coefficient Seebeck et laisse entrevoir une optimisation du potentiel thermoélectrique des films de nanotubes.

10.3 Travaux futurs

Portée des effets photo-thermoélectriques

Nos résultats incitent à une remise en question de la nature de la photoconductivité dans d'autres systèmes nanométriques similaires. Des effets photo-thermoélectriques ont d'ailleurs été observés à la jonction entre une mono-couche et une bi-couche de graphène.[140] Or, récemment, deux rapports ont montré que ce résultat était beaucoup plus général, puisque ces mêmes effets permettent d'expliquer la photoconductivité de jonction PN induite par des effets électrostatiques dans une feuille de graphène.[189][190] Ces résultats, qui contrastent avec les conclusions d'une étude précédente,[191] démontrent encore une fois toutes les difficultés à discriminer les effets photovoltaïques des effets photo-thermoélectriques.

Notons qu'il serait intéressant d'investiguer davantage la photoconductivité de nanotubes individuels. Par exemple, la photoconductivité d'une jonction PN dans un nanotube de carbone suspendu a été interprétée à l'aide un modèle de dissociation excitonique,[94] les auteurs ayant rejeté un mécanisme d'origine thermique sur la base que l'expérience était réalisée à l'air ambiant et que les puissances d'excitation étaient faibles. Or, pour observer un pic de photocourant correspondant à la première transition excitonique, une énergie considérable²⁴ doit être fournie à l'exciton afin de permettre sa dissociation vers des états du continuum. À l'opposé, dans un modèle photo-thermoélectrique, on s'attend à observer un tel pic puisque l'énergie du photon correspondant à la première transition excitonique est absorbée très efficacement par le nanotube.

L'hétérojonction entre des nanotubes de carbone et un semi-conducteur conventionnel suscite actuellement un intérêt accru pour la conversion d'énergie solaire.[135] Elle mérite également une attention particulière. En effet, nos travaux ont montré que des effets photo-thermoélectriques pouvaient être générés au contact entre un nanotube et une électrode métallique. Or, les différences de coefficient Seebeck entre un nanotube et un semi-conducteur dopé sont beaucoup plus importantes que celles qui peuvent être obtenues en contactant des nanotubes avec un métal. Il y a donc lieu de se questionner sur l'importance d'un effet photo-thermoélectrique pour une telle jonction, et sur les différents moyens envisageables pour en accroître l'amplitude.

Optimisation du coefficient ZT

Lors de l'élaboration de la thermopile, nous avons cherché à en optimiser la détectivité, en modifiant localement le potentiel électrochimique des nanotubes par évaporation de potassium. Cependant, il demeure important de préciser que cette optimisation, bien qu'elle ait conduit à une amélioration notable du photovoltage, ne constitue que le premier pas d'un long chemin menant à une utilisation plus étendue des nanotubes de carbone pour leurs propriétés thermoélectriques. En

²⁴ de l'ordre de l'énergie de liaison de l'exciton.

effet, le ZT de ces films est très faible et laisse présager un rendement énergétique bas dans le contexte d'une application de génération thermoélectrique.

D'une part, l'optimisation de la position des niveaux de Fermi permet d'espérer obtenir une amélioration importante. Les travaux de caractérisation du coefficient Seebeck, entrepris au chapitre 8 avec des liquides ioniques, aideront d'ailleurs à identifier les dopages optimaux. D'autre part, le recours à des films faits uniquement de nanotubes semi-conducteurs est une possibilité de plus en plus réelle avec le développement de nouvelles techniques de séparation et laisse entrevoir des gains intéressants. Le problème de la conductivité thermique, qui n'a pas été abordé dans cette thèse, devra également être attaqué. Différentes stratégies, dont celles évoquées au chapitre 2, sont envisageables. On peut penser notamment à s'approcher d'un réseau 3-D en réduisant la compacité du film. Pour y parvenir, des films peuvent être assemblés en cofiltrant les nanotubes avec un polymère, qui pourra être dissous par la suite. Des films moins compacts peuvent aussi être formés en recourant à des techniques différentes d'assemblage, telle que l'agrégation des nanotubes sur une grille posée dans un réacteur de croissance.

Finalement, les films de nanotubes doubles-parois nous apparaissent comme des sujets prometteurs pour l'étude de leurs propriétés thermoélectriques. Il serait notamment très intéressant d'étudier l'impact d'une fonctionnalisation chimique de la paroi externe, qui force le courant à circuler à travers la paroi interne, sur les propriétés thermoélectriques du système.

RÉFÉRENCES

- [1] Ph. Avouris et R. Martel, "Progress in Carbon Nanotube Electronics and Photonics," *MRS Bulletin*, vol. 35, no. 4, pp. 306-313, Avr. 2010.
- [2] Q. Cao et J. A. Rogers, "Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 1, pp. 29-53, Jan. 2009.
- [3] A. M. Rao, X. Ji, et T. M. Tritt, "Properties of Nanostructured One-Dimensional and Composite Thermoelectric Materials," *MRS Bulletin*, vol. 31, no.3, pp. 218-223, Mars 2006.
- [4] C. Yu, Y. Ryu, L. Yin, et H. Yang, "Modulating electronic transport properties of carbon nanotubes to improve the thermoelectric power factor via nanoparticle decoration," *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1297-303, Jan. 2011.
- [5] C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, et J. C. Grunlan, "Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites," *Nano Letters*, vol. 8, no.12, pp. 4428-4432, Oct. 2008.
- [6] G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, A. K. Mukherjee, P. Zhu, et K. Koumoto, "Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites," *Scripta Materialia*, vol. 54, no. 1, pp. 77-82, Jan. 2006.
- [7] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. 2006, p. 1008.
- [8] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, et M. G. Kanatzidis, "New and old concepts in thermoelectric materials," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 48, no. 46, pp. 8616-8639, Jan. 2009.
- [9] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, et G. Chen, "Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 5, pp. 466-479, Fév. 2009.
- [10] M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, et R. C. Haddon, "Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films," *Science*, vol. 312, no. 5772, pp. 413-416, Avr. 2006.
- [11] U.S. Energy Information Administration, "International Energy Outlook 2011," DOE/EIA-0484. [http://205.254.135.7/forecasts/ieo/pdf/0484\(2011\).pdf](http://205.254.135.7/forecasts/ieo/pdf/0484(2011).pdf)
- [12] H. Kleinke, "New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 3, pp. 604-611, Fév. 2010.

- [13] L. E. Bell, "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems," *Science*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457-1461, Sep. 2008.
- [14] C. B. Vining, "An inconvenient truth about thermoelectrics," *Nature materials*, vol. 8, no. 2, pp. 83-85, Fév. 2009.
- [15] G. J. Snyder et E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nature materials*, vol. 7, no. 2, pp. 105-114, Fév. 2008.
- [16] A. Shakouri et M. Zebarjadi, "Nanoengineered Materials for Thermoelectric Energy Conversion," in *Thermal Nanosystems and Nanomaterials*, vol. 118, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 225-299, 2009.
- [17] A. Majumdar, "Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures," *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 777-778, Fév. 2004.
- [18] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, et B. O'Quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597-602, Oct. 2001.
- [19] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, et G. J. Snyder, "Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states," *Science*, vol. 321, no. 5888, pp. 554-557, Jul. 2008.
- [20] G. D. Mahan et J. O. Sofo, "The best thermoelectric," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 93, no. 15, pp. 7436-7439, Juil. 1996.
- [21] A. I. Hochbaum et P. Yang, "Semiconductor nanowires for energy conversion," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 527-546, Jan. 2010.
- [22] R. Kim, S. Datta, et M. S. Lundstrom, "Influence of dimensionality on thermoelectric device performance," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, p. 034506, Fév. 2009.
- [23] B. Bhushan, Ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 1964.
- [24] J. Small, K. Perez, et P. Kim, "Modulation of Thermoelectric Power of Individual Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 25, p. 256801, Déc. 2003.
- [25] S. Berber, Y. Kwon, et D. Tomanek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes," *Physical review letters*, vol. 84, no. 20, pp. 4613-4616, Mai 2000.
- [26] C.M. Aguirre, "Carbon nanotube networks for thin film electronic applications," Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2008.

- [27] É. Adam, “Électroluminescence et radiation thermique dans les nanotubes de carbone,” Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [28] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, et C. M. Lieber, “Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 13, pp. 2794-2809, Avr. 2000.
- [29] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial C. London, 1998, p. 259.
- [30] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, et Y. Achiba, “Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 4, p. 045411, Juil. 2002.
- [31] Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, et H. Kataura, “Optical Evaluation of the Metal-to-Semiconductor Ratio of Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 34, pp. 13187-13191, Août 2008.
- [32] X.-P. Tang, A. Kleinhammes, H. Shimoda, L. Fleming, K. Y. Bennoune, S. Sinha, C. Bower, O. Zhou, et Y. Wu, “Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Determined by NMR,” *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 492-494, Avr. 2000.
- [33] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, et R. E. Smalley, “Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 297, no. 5581, pp. 593-596, Juil. 2002.
- [34] Y. Zhou, A. Gaur, S.-H. Hur, C. Kocabas, M. A. Meitl, M. Shim, et J. A. Rogers, “p-Channel, n-Channel Thin Film Transistors and p-n Diodes Based on Single Wall Carbon Nanotube Networks,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 2031-2035, Août 2004.
- [35] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, et M. C. Hersam, “Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation,” *Nature Nanotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 60-65, Oct. 2006.
- [36] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, et H. Kataura, “Simple and scalable gel-based separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 1497-1500, Avr. 2009.
- [37] C. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. Benedict, et S. Louie, “Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 7, p. 077402, Fév. 2004.
- [38] R. Capaz, C. Spataru, S. Ismail-Beigi, et S. Louie, “Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 12, p. 121401(R), Sep. 2006.

- [39] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, et T. F. Heinz, "The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons," *Science*, vol. 308, no. 5723, pp. 838-841, Mai 2005.
- [40] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, et R. Saito, "Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 71, no. 7, p. 075401, Fév. 2005.
- [41] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, et R. B. Weisman, "Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 298, no. 5602, pp. 2361-2366, Déc. 2002.
- [42] A.G. Souza Filho, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus., "Electronic transition energy E_{ii} for an isolated (n,m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-Stokes/Stokes resonant Raman intensity ratio," *Physical Review B*, vol. 63, no. 24, p. 241401(R), Juin 2001.
- [43] D. Hecht, L. Hu, et G. Grüner, "Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 13, p. 133112, Sep. 2006.
- [44] P. E. Lyons, S. De, F. Blighe, V. Nicolosi, L. F. C. Pereira, M. S. Ferreira, et J. N. Coleman, "The relationship between network morphology and conductivity in nanotube films," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 4, p. 044302, Août 2008.
- [45] M. A. Topinka, M. W. Rowell, D. Goldhaber-Gordon, M. D. McGehee, D. S. Hecht, et G. Grüner, "Charge transport in interpenetrating networks of semiconducting and metallic carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1866-1871, Mai 2009.
- [46] A. Buldum et J.P. Lu, "Contact resistance between carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 63, no. 16, p. 161403(R), Avr. 2001.
- [47] S. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, et P. J. Burke, "Electrical Properties of 0.4 cm Long Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 2003-2007, Oct. 2004.
- [48] M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, et P. L. McEuen, "Crossed nanotube junctions," *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 494-497, Avr. 2000.
- [49] D. A. Jack, C.-S. Yeh, Z. Liang, S. Li, J. G. Park, et J. C. Fielding, "Electrical conductivity modeling and experimental study of densely packed SWCNT networks," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 19, p. 195703, Mai 2010.
- [50] P. N. Nirmalraj, P. E. Lyons, S. De, J. N. Coleman, et J. J. Boland, "Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks," *Nano Letters*, vol. 9, no. 11, pp. 3890-3895, Nov. 2009.

- [51] C.-S. Yeh, "A Study of nanostructure and properties of mixed nanotube buckypaper materials: fabrication, process modeling characterization, and property modeling," Thèse de doctorat, Florida State University, 2007.
- [52] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, et R. E. Smalley, "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 5, p. 666, Juin 2000.
- [53] E. Bekyarova, M. E. Itkis, N. Cabrera, B. Zhao, A. Yu, J. Gao, et R. C. Haddon, "Electronic properties of single-walled carbon nanotube networks," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 16, pp. 5990-5995, Avr. 2005.
- [54] L. Hu, D. S. Hecht, et G. Grüner, "Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks," *Nano Letters*, vol. 4, no. 12, pp. 2513-2517, Déc. 2004.
- [55] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander et N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation," *Physical Review B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933-3943, Oct. 1984.
- [56] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, et K. Schulte, "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites," *Polymer*, vol. 47, no. 6, pp. 2036-2045, Mars 2006.
- [57] M. Moniruzzaman et K. I. Winey, "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes," *Macromolecules*, vol. 39, no. 16, pp. 5194-5205, Août 2006.
- [58] T. M. Barnes, J. L. Blackburn, J. van de Lagemaat, T. J. Coutts, et M. J. Heben, "Reversibility, dopant desorption, and tunneling in the temperature-dependent conductivity of type-separated, conductive carbon nanotube networks," *ACS Nano*, vol. 2, no. 9, pp. 1968-1976, Sep. 2008.
- [59] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, et P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.
- [60] M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, et R. C. Haddon, "Thermal conductivity measurements of semitransparent single-walled carbon nanotube films by a bolometric technique," *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 900-904, Avr. 2007.
- [61] P. Gonnet, Z. Liang, E. S. Choi, R. S. Kadambala, C. Zhang, J. S. Brooks, B. Wang, et L. Kramer, "Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites," *Current Applied Physics*, vol. 6, no. 1, pp. 119-122, Jan. 2006.

- [62] R. S. Prasher, X. J. Hu, Y. Chalopin, N. Mingo, K. Lofgreen, S. Volz, F. Cleri, et P. Keblinski, "Turning Carbon Nanotubes from Exceptional Heat Conductors into Insulators," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 10, p. 105901, Mars 2009.
- [63] N. Shenogina, S. Shenogin, L. Xue, et P. Keblinski, "On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 13, p. 133106, Sep. 2005.
- [64] S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, et D. G. Cahill, "Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, p. 8136, Juin 2004.
- [65] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, et A. Zettl, "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 59, no. 4, p. 2514(R), Jan. 1999.
- [66] K. I. Winey, T. Kashiwagi, et M. Minfang, "Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers," *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 4, pp. 348-353, Avr. 2007.
- [67] Y. S. Song et J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, no. 7, pp. 1378-1385, Jun. 2005.
- [68] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, et J. E. Fischer, "Carbon nanotube composites for thermal management," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 15, p. 2767, Avr. 2002.
- [69] P. Bonnet, D. Sireude, B. Garnier, et O. Chauvet, "Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 20, p. 201910, Nov. 2007.
- [70] H. E. Romero, "Effects of gas interactions on the transport properties of single-walled carbon nanotubes," Thèse de doctorat, Pennsylvania State University, 2004.
- [71] N. W. Ashcroft et D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Brooks Col. 1926, p. 826.
- [72] J. Hone, I. Ellwood, M. Muno, A. Mizel, M. L. Cohen, A. Zettl, A. G. Rinzler, et R. E. Smalley, "Thermoelectric Power of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 5, pp. 1042-1045, Fév. 1998.
- [73] S. A. Rogers et A. B. Kaiser, "Thermopower and resistivity of carbon nanotube networks and organic conducting polymers," *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 2-4, pp. 407-410, Avr. 2004.
- [74] K. Bradley, S.-H. Jhi, P. G. Collins, J. Hone, M. L. Cohen, S. G. Louie, et A. Zettl, "Is the intrinsic thermoelectric power of carbon nanotubes positive?," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 20, pp. 4361-4364, Nov. 2000.

- [75] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, S. Fang, et P. C. Eklund, "Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 5, pp. 1096-9, Juil. 2000.
- [76] H. E. Romero, G. U. Sumanasekera, G. D. Mahan, et P. C. Eklund, "Thermoelectric power of single-walled carbon nanotube films," *Physical Review B*, vol. 65, no. 20, p. 205410, Mai 2002.
- [77] B. Kaiser, Y. W. Park, G. Kim, E. S. Choi, G. Düsberg, et S. Roth, "Electronic transport in carbon nanotube ropes and mats," *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1-3, pp. 2547-2550, Juin 1999.
- [78] J. Vavro, M. C. Llaguno, J. E. Fischer, S. Ramesh, R. K. Saini, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. H. Hauge, M. Pasquali, et R. E. Smalley, "Thermoelectric Power of p-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes and the Role of Phonon Drag," *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 6, p. 065503, Fév. 2003.
- [79] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, et A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 287, no. 5459, pp. 1801-1804, Mars 2000.
- [80] C. K. W. Adu, G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, H. E. Romero, et P. C. Eklund, "Carbon nanotubes: A thermoelectric nano-nose," *Chemical Physics Letters*, vol. 337, no. 1-3, pp. 31-35, Mars 2001.
- [81] H. E. Romero, K. Bolton, A. Rosén, et P. C. Eklund, "Atom collision-induced resistivity of carbon nanotubes," *Science*, vol. 307, no. 5706, pp. 89-93, Jan. 2005.
- [82] H. E. Romero, G. U. Sumanasekera, S. Kishore, et P. C. Eklund, "Effects of adsorption of alcohol and water on the electrical transport of carbon nanotube bundles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 12, pp. 1939-1949, Mars 2004.
- [83] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, et Ph. Avouris, "Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors," *Physical Review Letters*, vol. 89, no. 10, p. 106801, Août 2002.
- [84] D. C. Sorescu, K. D. Jordan, et Ph. Avouris, "Theoretical Study of Oxygen Adsorption on Graphite and the (8,0) Single-walled Carbon Nanotube," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 45, pp. 11227-11232, Nov. 2001.
- [85] P. Giannozzi, R. Car, et G. Scoles, "Oxygen adsorption on graphite and nanotubes," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 3, p. 1003, Jan. 2003.
- [86] H. Ulbricht, G. Moos, et T. Hertel, "Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite," *Physical Review B*, vol. 66, no. 7, p. 075404, Août 2002.

- [87] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, et R. Martel, "The Role of the Oxygen/Water Redox Couple in Suppressing Electron Conduction in Field-Effect Transistors," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 30, pp. 3087-3091, Août 2009.
- [88] W. Zhou, J. Vavro, N. M. Nemes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamarás, et D. B. Tanner, "Charge transfer and Fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 71, no. 20, p. 205423, Mai 2005.
- [89] L. Grigorian, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, S. Fang, J. L. Allen, et P. C. Eklund, "Transport properties of alkali-metal-doped single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 58, no. 8, p. 4195(R), Aug. 1998.
- [90] C. Hu, C. Liu, L. Chen, C. Meng, et S. Fan, "A Demo opto-electronic power source based on single-walled carbon nanotube sheets," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4701-4706, Août 2010.
- [91] M. Shim, A. Javey, N. W. S. Kam, et H. Dai, "Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, no. 46, pp. 11512-11513, Nov. 2001.
- [92] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, et Ph. Avouris, "Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 3, no. 8, pp. 1067-1071, Août 2003.
- [93] M. Y. Sfeir, J. A. Misewich, S. Rosenblatt, Y. Wu, C. Voisin, H. Yan, S. Berciaud, T. F. Heinz, B. Chandra, R. Caldwell, Y. Shan, J. Hone, et G. L. Carr, "Infrared spectra of individual semiconducting single-walled carbon nanotubes: Testing the scaling of transition energies for large diameter nanotubes," *Physical Review B*, vol. 82, no. 19, p. 195424, Nov. 2010.
- [94] J. U. Lee, P. J. Codella, et M. Pietrzykowski, "Direct probe of excitonic and continuum transitions in the photocurrent spectroscopy of individual carbon nanotube p-n diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 5, p. 053103, Jan. 2007.
- [95] A. D. Mohite, P. Gopinath, H. M. Shah, et B. W. Alphenaar, "Exciton dissociation and stark effect in the carbon nanotube photocurrent spectrum," *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 142-146, Jan. 2008.
- [96] M. Freitag, J. C. Tsang, A. Bol, D. Yuan, J. Liu, et Ph. Avouris, "Imaging of the Schottky barriers and charge depletion in carbon nanotube transistors," *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2037-2042, Juil. 2007.
- [97] K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, M. Scolari, et A. Mews, "Photocurrent imaging of charge transport barriers in carbon nanotube devices," *Nano Letters*, vol. 5, no. 3, pp. 507-510, Mars 2005.

- [98] A. W. Tsen, L. A. K. Donev, H. Kurt, L. H. Herman, et J. Park, "Imaging the electrical conductance of individual carbon nanotubes with photothermal current microscopy," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, pp. 108-113, Fév. 2009.
- [99] Y. Zhang et S. Iijima, "Elastic Response of Carbon Nanotube Bundles to Visible Light," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 17, p. 3472, Avr. 1999.
- [100] Y. Matsuoka, A. Fujiwara, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, et Y. Achiba, "Temperature dependence of photoconductivity at 0.7 eV in single-wall carbon nanotube films," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 47-50, Jan. 2003.
- [101] A. Fujiwara, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, et Y. Achiba, "Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, p. L1229-L1231, Nov. 2001.
- [102] A. Fujiwara, Y. Matsuoka, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, et Y. Achiba, "Photoconductivity of single-wall carbon nanotube films," *Carbon*, vol. 42, no. 5-6, pp. 919-922, Fév. 2004.
- [103] I. A. Levitsky et W. B. Euler, "Photoconductivity of single-wall carbon nanotubes under continuous-wave near-infrared illumination," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 9, p. 1857, Sep. 2003.
- [104] D.-H. Lien, W.-K. Hsu, H.-W. Zan, N.-H. Tai, et C.-H. Tsai, "Photocurrent Amplification at Carbon Nanotube-Metal Contacts," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 1, pp. 98-103, Jan. 2006.
- [105] S. Lu et B. Panchapakesan, "Photoconductivity in single wall carbon nanotube sheets," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, pp. 1843-1850, Avr. 2006.
- [106] Y. Liu, S. Lu, et B. Panchapakesan, "Alignment enhanced photoconductivity in single wall carbon nanotube films," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 3, p. 035203, Jan. 2009.
- [107] C. A. Merchant et N. Marković, "Effects of diffusion on photocurrent generation in single-walled carbon nanotube films," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 24, p. 243510, Juin 2008.
- [108] R. Lu, Z. Li, G. Xu, et J. Z. Wu, "Suspending single-wall carbon nanotube thin film infrared bolometers on microchannels," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 16, p. 163110, Avr. 2009.
- [109] A. E. Aliev, "Bolometric detector on the basis of single-wall carbon nanotube/polymer composite," *Infrared Physics & Technology*, vol. 51, no. 6, pp. 541-545, Oct. 2008.

- [110] G. Vera-Reveles, T. J. Simmons, M. Bravo-Sánchez, M. A. Vidal, H. Navarro-Contreras, et F. J. González, “High-sensitivity bolometers from self-oriented single-walled carbon nanotube composites,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3200-3204, Août 2011.
- [111] R. Lu, G. Xu, et J. Z. Wu, “Effects of thermal annealing on noise property and temperature coefficient of resistance of single-walled carbon nanotube films,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 21, p. 213101, Nov. 2008.
- [112] R. D. Barnard, *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor & Francis, 1972, p. 259.
- [113] M. Lundstrom, *Fundamentals of carrier transport*. Cambridge University Press, 2009, p. 440.
- [114] J. Hone, M. Whitney, et A. Zettl, “Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1–3, pp. 2498-2499, Juin 1999.
- [115] J. G. Drabble et H. J. Goldsmid, *Thermal conduction in semiconductors*, Pergamon P. Oxford, 1961, p. 235.
- [116] C. Kingston, Z. J. Jakubek, S. Dénommée, et B. Simard , “Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume,” *Carbon*, vol. 42, no. 8–9, pp. 1657-1664, Mars 2004.
- [117] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, et C. Laurent, “Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes,” *Chemical Communications*, no. 12, pp. 1442-1443, Juin 2003.
- [118] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, et R. C. Haddon, “Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 50, pp. 13838-13842, Nov. 2003.
- [119] C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, et O. Zhou, “Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid,” *Chemical Physics Letters*, vol. 288, no. 2-4, pp. 481-486, Mai 1998.
- [120] M. N. Tchoul, W. T. Ford, G. Lolli, D. E. Resasco, et S. Arepalli, “Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 5765-5772, 2007.
- [121] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R. J. Kalenczuk, et J. Fink, “Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 363, no. 5-6, pp. 567-572, Sep. 2002.
- [122] F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen, et A. G. Rinzler, “Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 4, p. 045431, Juil. 2006.

- [123] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, et A. Bouwen, "Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, no. 11, pp. 1105-1112, Nov. 2004.
- [124] S. Lin et D. Blankschtein, "Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: a molecular dynamics simulation study.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 114, no. 47, pp. 15616-25, Dec. 2010.
- [125] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, et A. G. Rinzler, "Transparent, conductive carbon nanotube films," *Science*, vol. 305, no. 5688, pp. 1273-1276, Août 2004.
- [126] E. M. Doherty, S. De, P. E. Lyons, A. Shmeliov, P. N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel, W. J. Blau, J. J. Boland, et J. N. Coleman, "The spatial uniformity and electromechanical stability of transparent, conductive films of single walled nanotubes," *Carbon*, vol. 47, no. 10, pp. 2466-2473, Août 2009.
- [127] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. Boca Raton: CRC Press, 2007, pp. 6-44.
- [128] J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, et J. Tersoff, "Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET," *Science*, vol. 300, no. 5620, pp. 783-786, Mai 2003.
- [129] B. Pradhan, K. Setyowati, H. Liu, D. H. Waldeck, et J. Chen, "Carbon nanotube-polymer nanocomposite infrared sensor," *Nano Letters*, vol. 8, no. 4, pp. 1142-1146, Avr. 2008.
- [130] P. Stokes, L. Liu, J. Zou, L. Zhai, Q. Huo, et S. I. Khondaker, "Photoresponse in large area multiwalled carbon nanotube/polymer nanocomposite films," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, p. 042110, 2009.
- [131] M. J. Walker, "Comparison of Bosch and cryogenic processes for patterning high-aspect-ratio features in silicon," in *Proceedings of SPIE*, vol. 4407, pp. 89-99, Juin 2001.
- [132] J.-L. Sun, J. Xu, J.-L. Zhu, et B. Li, "Disordered multiwalled carbon nanotube mat for light spot position detecting," *Applied Physics A*, vol. 91, no. 2, pp. 229-233, Fév. 2008.
- [133] M. S. Marcus, J. M. Simmons, O. M. Castellini, R. J. Hamers, et M. A. Eriksson, "Photogating carbon nanotube transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 8, p. 084306, Oct. 2006.
- [134] J. Tauc, *Photo and thermoelectric effects in semiconductors*, Pergamon P. Oxford, 1962, p. 248.

- [135] Z. Li, V. P. Kunets, V. Saini, Y. Xu, E. Dervishi, G. J. Salamo, A. R. Biris, et A. S. Biris, "Light-harvesting using high density p-type single wall carbon nanotube/n-type silicon heterojunctions," *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1407-1414, Juin 2009.
- [136] D. J. Bindl, M.-Y. Wu, F. C. Prehn, et M. S. Arnold, "Efficiently harvesting excitons from electronic type-controlled semiconducting carbon nanotube films," *Nano Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 455-460, Fév. 2011.
- [137] B. C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel, "Single-walled carbon nanotube thermopile for broadband light detection," *Nano Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 609-613, Feb. 2011.
- [138] B. C. St-Antoine, D. Ménard, et R. Martel, "Position sensitive photothermoelectric effect in suspended single-walled carbon nanotube films," *Nano Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 3503-3508, Oct. 2009.
- [139] B. Varghese, R. Tamang, E. S. Tok, S. G. Mhaisalkar, et C. H. Sow, "Photothermoelectric Effects in Localized Photocurrent of Individual VO₂ Nanowires," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 35, pp. 15149-15156, Août 2010.
- [140] X. Xu, N. M. Gabor, J. S. Alden, A. M. van der Zande, et P. L. McEuen, "Photo-thermoelectric effect at a graphene interface junction," *Nano Letters*, vol. 10, no. 2, pp. 562-566, Fév. 2010.
- [141] J. Park, Y. H. Ahn, et C. Ruiz-Vargas, "Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 1742-1746, Mai 2009.
- [142] Y. Ahn, J. Dunning, et J. Park, "Scanning photocurrent imaging and electronic band studies in silicon nanowire field effect transistors," *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1367-1370, Juin 2005.
- [143] T. Mueller, F. Xia, M. Freitag, J. Tsang, et Ph. Avouris, "Role of contacts in graphene transistors: A scanning photocurrent study," *Physical Review B*, vol. 79, no. 24, pp. 245430-245435, Juin 2009.
- [144] B. K. Sarker, M. Arif, P. Stokes, et S. I. Khondaker, "Diffusion mediated photoconduction in multiwalled carbon nanotube films," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 7, p. 074307, Oct. 2009.
- [145] S. Ghosh, B. K. Sarker, A. Chunder, L. Zhai, et S. I. Khondaker, "Position dependent photodetector from large area reduced graphene oxide thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 16, p. 163109, Avr. 2010.
- [146] K. L. Grosse, M.-H. Bae, F. Lian, E. Pop, et W. P. King, "Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene-metal contacts," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 5, pp. 287-290, Mai 2011.

- [147] C. A. Merchant et N. Marković, "The photoresponse of spray-coated and free-standing carbon nanotube films with Schottky contacts," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 17, p. 175202, Avr. 2009.
- [148] H.-K. Lyeo, A. A. Khajetoorians, L. Shi, K. P. Pipe, R. J. Ram, A. Shakouri, et C. K. Shih, "Profiling the Thermoelectric Power of Semiconductor Junctions with Nanometer Resolution," *Science*, vol. 303, no. 5659, pp. 816-818, Fév. 2004.
- [149] G. E. Begtrup, K. G. Ray, B. M. Kessler, T. D. Yuzvinsky, H. Garcia, et A. Zettl, "Probing Nanoscale Solids at Thermal Extremes," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 15, p. 155901, Oct. 2007.
- [150] S. Heinze, N.-P. Wang, et J. Tersoff, "Electromigration Forces on Ions in Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 18, p. 186802, Oct. 2005.
- [151] K. Kamaras, Á. Pekker, B. Botka, H. Hu, S. Niyogi, M. E. Itkis, et R. C. Haddon, "The effect of nitric acid doping on the optical properties of carbon nanotube films," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 247, no. 11-12, pp. 2754-2757, Sep. 2010.
- [152] N. Chakrapani, Y. M. Zhang, S. K. Nayak, J. A. Moore, D. L. Carroll, Y. Y. Choi, et P. M. Ajayan, "Chemisorption of Acetone on Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 35, pp. 9308-9311, Sep. 2003.
- [153] P. L. Levesque, S. S. Sabri, C. M. Aguirre, J. Guillemette, M. Siaj, P. Desjardins, T. Szkopek, et R. Martel, "Probing charge transfer at surfaces using graphene transistors," *Nano Letters*, vol. 11, no. 1, pp. 132-137, Jan. 2011.
- [154] H. Hirano, H. Ozoe, et N. Okamoto, "Experimental study of natural convection heat transfer of air in a cube below atmospheric pressure," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 46, no. 23, pp. 4483-4488, Nov. 2003.
- [155] D. Bar-Shalon, "Altitude effects on heat transfer processes in aircraft electronic equipment cooling," Thèse de master, Massachusetts Institute of Technology, 1989.
- [156] J. P. Holman, *Heat transfer*, 8th ed. New York: McGraw-Hill, 1997, p. 696.
- [157] J. Potkay, G. Lambertus, R. D. Sacks, et K. D. Wise, "A Low-Power Pressure- and Temperature-Programmable Micro Gas Chromatography Column," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 16, no. 5, pp. 1071-1079, Oct. 2007.
- [158] S. R. Turns, *Thermodynamics: Concepts and Applications*, Cambridge University Press. 2006, p. 756.
- [159] C. Cheng, W. Fan, J. Cao, S.-G. Ryu, J. Ji, C. P. Grigoropoulos et J. Wu, "Heat transfer across the interface between nanoscale solids and gas," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 10102-10107, Déc. 2011.

- [160] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu, et R. C. Haddon, "Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 155-159, Fév. 2002.
- [161] J. U. Lee, P. P. Gipp, et C. M. Heller, "Carbon nanotube p-n junction diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 1, p. 145, 2004.
- [162] F. Rao, X. Liu, T. Li, Y. Zhou, et Y. Wang, "The synthesis and fabrication of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes suspended across wide trenches for infrared detecting application," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 5, p. 055501, Fév. 2009.
- [163] C. Chen, X. Yi, X. Zhao, et B. Xiong, "Characterizations of VO₂-based uncooled microbolometer linear array," *Sensors And Actuators*, vol. 90, no. 3, pp. 212-214, Mai 2001.
- [164] M. Moreno, A. Kosarev, A. Torres, et I. Juarez, "Arrays of un-cooled micro-bolometers based on amorphous silicon-germanium thin films deposited by plasma," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 19-25, pp. 2552-2555, Mai 2008.
- [165] E. B. Barros, A. G. Filho, V. Lemos, J. M. Filho, S. B. Fagan, M. H. Herbst, J. M. Rosolen, C. A. Luengo, et J. G. Huber, "Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 43, no. 12, pp. 2495-2500, Oct. 2005.
- [166] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, et R. E. Smalley, "Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br," *Nature*, vol. 388, pp. 255-257, Juil. 1997.
- [167] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, et Y. Iwasa, "Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes," *Nature Materials*, vol. 2, no. 10, pp. 683-688, Oct. 2003.
- [168] Y. M. Zuev, W. Chang, et P. Kim, "Thermoelectric and Magnetothermoelectric Transport Measurements of Graphene," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 9, p. 096807, Mars 2009.
- [169] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, et H. Dai, "Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Nano Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 193-198, Fév. 2003.
- [170] J. S. Lee, S. Ryu, K. Yoo, I. S. Choi, W. S. Yun, et J. Kim, "Origin of Gate Hysteresis in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 34, pp. 12504-12507, Août 2007.
- [171] A. Vijayaraghavan, S. Kar, C. Soldano, S. Talapatra, O. Nalamasu, et P. M. Ajayan, "Charge-injection-induced dynamic screening and origin of hysteresis in field-modulated

- transport in single-wall carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 16, p. 162108, Oct. 2006.
- [172] D. A. Jones et J. U. Lee, “Observation of the urbach tail in the effective density of States in carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4176-4179, Oct. 2011.
- [173] H. Ohno, Ed., *Electrochemical aspects of ionic liquids*, John Wiley, 2005, p. 392.
- [174] R. Misra, M. McCarthy, et A. F. Hebard, “Electric field gating with ionic liquids,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 5, p. 052905, 2007.
- [175] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, J. Li, et N. Tao, “Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 29, pp. 9908-9909, Juil. 2009.
- [176] I. Heller, J. Kong, K. A. Williams, C. Dekker, et S. G. Lemay, “Electrochemistry at single-walled carbon nanotubes: the role of band structure and quantum capacitance,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 22, pp. 7353-7359, Juin 2006.
- [177] S. Rosenblatt, Y. Yaish, J. Park, J. Gore, V. Sazonova, et P.L. McEuen, “High performance electrolyte gated carbon nanotube transistors,” *Nano Letters*, vol. 2, no. 8, pp. 869-872, Août 2002.
- [178] R. K. Das, B. Liu, J. R. Reynolds, et A. G. Rinzler, “Engineered macroporosity in single-wall carbon nanotube films,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 677-683, Fév. 2009.
- [179] S. Desai, J. Rivera, R. Jalilian, K. Hewaparakrama, et G. U. Sumanasekera, “Studies of electronic distribution in potassium-doped mats of single-walled carbon nanotubes, double-walled carbon nanotubes, and peapods,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 1, p. 013707, Juil. 2008.
- [180] Y. Ryu, D. Freeman, et C. Yu, “High electrical conductivity and n-type thermopower from double-/single-wall carbon nanotubes by manipulating charge interactions between nanotubes and organic/inorganic nanomaterials,” *Carbon*, vol. 49, no. 14, pp. 4745-4751, Nov. 2011.
- [181] A. H. Brozena, J. Moskowitz, B. Shao, S. Deng, H. Liao, K. J. Gaskell, et Y. H. Wang, “Outer wall selectively oxidized, water-soluble double-walled carbon nanotubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 11,
- [182] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, et G. Ceder, “Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations,” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 11, pp. 2979-2986, Juin 2011.

- [183] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, et R. D. Rogers, "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Green Chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 361-363, 2003.
- [184] F. Dragin, A. Pénicaud, M. Iurlo, M. Marcaccio, F. Paolucci, E. Anglaret, et R. Martel, "Raman doping profiles of polyelectrolyte SWNTs in solution," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9892-9897, Déc. 2011.
- [185] P. W. Kruse, *Uncooled thermal imaging : arrays, systems, and applications*. 2001, p. 89.
- [186] T. Ricolfi et J. Scholz, *Sensors : a comprehensive survey V.4 Thermal Sensors*. 1990, p. 412.
- [187] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D. N. Futaba, M. Yumura, et K. Hata, "A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 15, pp. 6044-6047, Avr. 2009.
- [188] A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivistö, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov, et E. I. Kauppinen, "Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 3214-3221, Apr. 2011.
- [189] M. C. Lemme, F. H. L. Koppens, A. L. Falk, M. S. Rudner, H. Park, L. S. Levitov, et C. M. Marcus., "Gate-activated photoresponse in a graphene p-n junction," *Nano Letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4134-4137, Oct. 2011.
- [190] N. M. Gabor, J. C. W. Song, Q. Ma, N. L. Nair, T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. S. Levitov, et P. Jariollo-Herrero, "Hot carrier-assisted intrinsic photoresponse in graphene," *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 648-652, Nov. 2011.
- [191] E. C. Peters, E. J. H. Lee, M. Burghard, et K. Kern, "Gate dependent photocurrents at a graphene p-n junction," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 19, p. 193102, Nov. 2010.

ANNEXE 1 – Paramètres des recuits par courant

Tableau 9-1 : Paramètres des recuits par courant conduisant à l'évolution des courbes de PV de la figure 6-1. Les recuits ont été appliqués avant de mesurer les courbes de PV correspondantes, mais avec un délai suffisant (quelques minutes) pour permettre la thermalisation du film.

Figure 6-1a	Courbe violet	Aucun recuit	Air
	Courbe rouge	Aucun recuit	Vide
Figure 6-1c	Courbe violet	Aucun recuit	Vide
	Courbe cyan	Recuit de 0,5 V pendant 5 secondes	Vide
	Courbe verte	Recuit de 0,5 V pendant 25 secondes	Vide
	Courbe jaune	Recuit de 0,6 V pendant 2 secondes	Vide
	Courbe orange	Recuit de 0,7 V pendant 2 secondes	Vide
	Courbe rouge	Recuit de 0,8 V pendant 2 secondes	Vide
Figure 6-1e	Courbe violet	Recuit de 0,8 V pendant 2 secondes	Vide
	Courbe bleue	Recuit de 1 V pendant 1 seconde	Vide
	Courbe cyan	Recuit de 1 V pendant 1 seconde	Vide
	Courbe verte	Recuit de 1 V pendant 5 secondes	Vide
	Courbe jaune	Recuit de 1 V pendant 10 secondes	Vide
	Courbe orange	Recuit de 1 V pendant 20,5 secondes	Vide
	Courbe rouge	Recuit de 1,2 V pendant 2 secondes	Vide
Figure 6-1g	Courbe violet	Recuit de 1,2 V pendant 2 secondes	Vide
	Courbe bleue	Recuit de 1,4 V pendant 2 secondes	Vide
	Courbe cyan	Recuit de 1,4 V pendant 5 secondes	Vide
	Courbe verte	Recuit de 1,4 V pendant 10 secondes	Vide
	Courbe jaune	Recuit de 1,4 V pendant 25 secondes	Vide
	Courbe orange	Recuit de 1,4 V pendant 60 secondes	Vide
	Courbe rouge	Recuit de 1,4 V pendant 200 secondes	Vide

ANNEXE 2 – Supplément à l'article 1

Photo-Thermoelectric Effect In Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films

(<http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/nl901696j>)

by Benoit C. St-Antoine, David Ménard and Richard Martel.

I. Supplement to the experimental section

A- Atomic force microscopy (AFM) measurements

The SWNT film thickness was evaluated by AFM measurements. A topography of the film edge was performed at a location on metallic electrode where the frontier appears neat optically. Section of the topography is shown for a 3 μm wide box in Figure S1. The film profile is characterized by a steep rise followed by a plateau. The average of the height plateau gives a film thickness of 355nm.

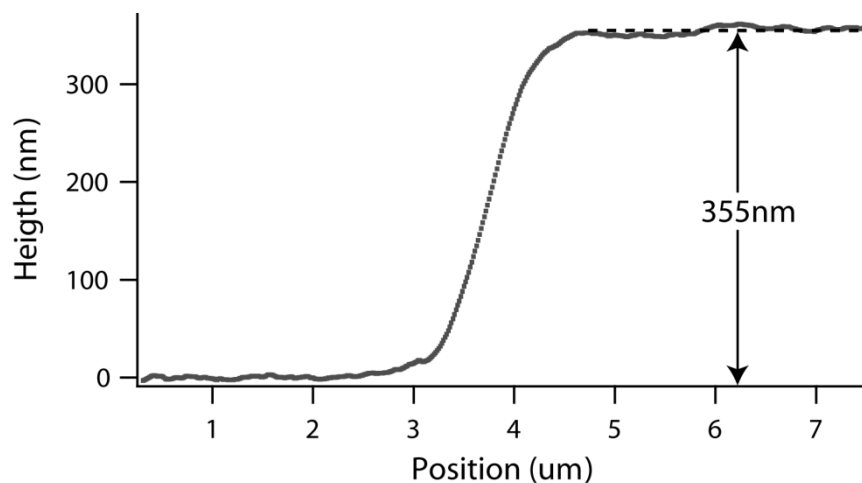


Figure S1: AFM profile of the SWNT film edge. Profile data is an average of a 3 μm width rectangle.

B- Optical absorption

A strip of the 355nm SWNT film was deposited on a glass substrate in order to characterize its optical absorption. The sample was then submitted to an annealing for 30 minutes in vacuum at 500°C. This process decomposes organic molecules and desorbs carboxylic groups on SWNT

sidewalls that were introduced by the purification process.[S1] The visible-infrared absorption spectrum of the SWNT film is shown in Figure S2. Electronic transitions of semi-conducting (E11 S-C, E22 S-C and E33 S-C) and metallic nanotubes (E11 M) are identified by shaded regions. The position of two lasers used for the wavelength study is also included in the graph.

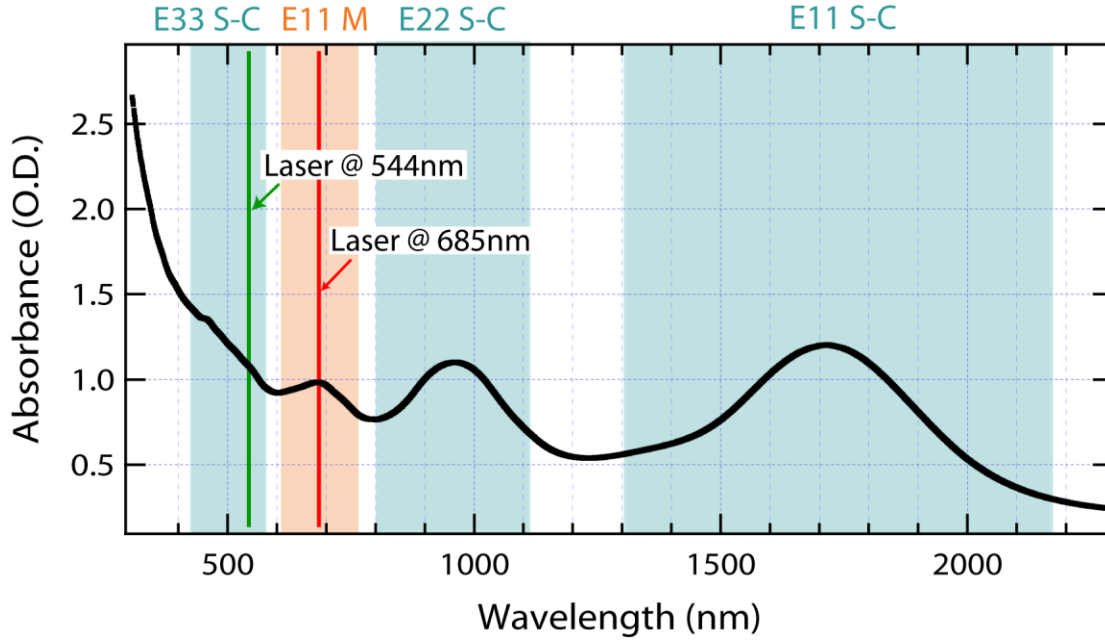


Figure S2: Absorption spectrum of the 355nm thick SWNT film. The wavelength of 2 different lasers used is displayed relative to the electronic transitions of SWNTs.

II. Supplement to the discussion

A- Description of the temperature profile

Figure S3 illustrates the system we considered for our model. The system is assumed to be 1-D which means that the film properties are homogeneous in the direction parallel to the electrode edges. The system consists of a SWNT film connecting two electrodes. The right edge of the left electrode is at position $x=0$, while the left edge of the right electrode is at $x=L$. Electrodes are assumed to be ideal heat sinks, both maintained at a temperature T_0 . The laser is treated as a heat source of zero width at position x_0 . It delivers an amount of heat at a rate q to the film. Heat transport in SWNT films has been shown to be essentially driven by phonons.[S2] Thus, we can assume a uniform thermal conductivity κ for the film irrespective of its doping profile. We

assume that the temperature rise induced by the laser is small enough that its impact upon thermal conductivity can be neglected. We neglect also energy losses by radiation and convection. With these assumptions, we can calculate the stationary profile of temperature $T(x)$ corresponding to the laser illumination at position x_0 using Fourier equation:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{q}{\kappa} \delta(x - x_0) \quad (\text{A-1})$$

where δ represents the Dirac distribution. Equation A-1 requires two boundary conditions, which are

$$T(0) = T_0 \quad (\text{A-1b}) \text{ and}$$

$$T(L) = T_0 \quad (\text{A-1c})$$

Integration of Equation A-1 yields:

$$\frac{dT}{dx} \Big|_x = \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{q}{\kappa} H(x - x_0) \quad (\text{A-2})$$

where $H(x)$ is the Heavyside function. Integration of Equation A-2 yields:

$$T(x) = T \Big|_{x=0} + x \cdot \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{q}{\kappa} \cdot (x - x_0) \cdot H(x - x_0) \quad (\text{A-3})$$

The two unknown in Equations A-3 can be determined using the boundary conditions. We then find:

$$T(x) = T_0 + \frac{q}{\kappa} \frac{(L - x_0)x}{L} - \frac{q}{\kappa} (x - x_0) H(x - x_0) \quad (\text{A-4})$$

Equation A-4 describes a triangular temperature profile characterized by a maximum at position x_0 . The maximal temperature of the film is thus at the laser position. Moreover, the temperature at the laser position x_0 can be described by the following parabolic function of x_0 :

$$T(x_0) = T_0 + \frac{q}{\kappa} \frac{(L - x_0)x_0}{L}. \quad (\text{A-5})$$

Figure S3 illustrates an example of the expected temperature profile. The dashed line represents the maximal temperature that can be achieved at the laser position.

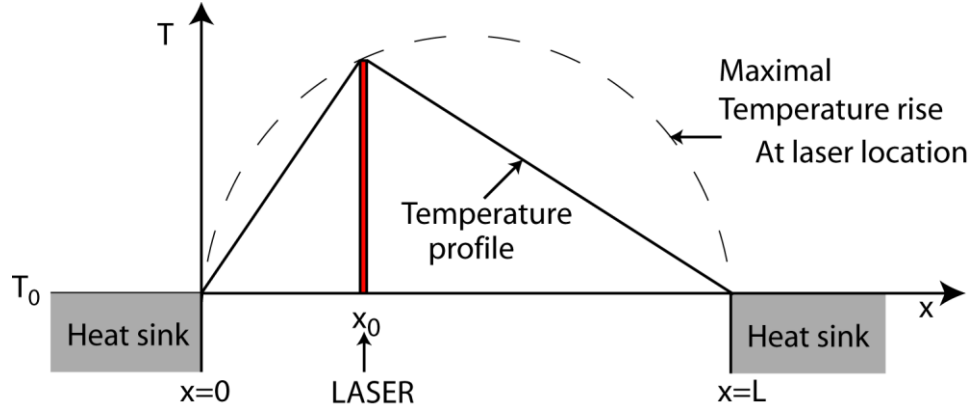


Figure S3: Schematic representation of the temperature profile for a laser excitation at position x_0 . The dashed line displayed the maximum temperature difference as function of the laser position.

The temperature gradient is thus constant on either side of the laser position x_0 and its value is given by the expressions:

$$\nabla T_{left}(x_0) = \frac{q \cdot (L - x_0)}{\kappa \cdot L} \quad (\text{A-6a}) \quad \text{and} \quad \nabla T_{right}(x_0) = \frac{-q \cdot x_0}{\kappa \cdot L}. \quad (\text{A-6b})$$

The factor $\frac{q}{\kappa}$ can be evaluated by the bolometric method presented in the discussion. Analysis of 4 probes resistance with and without laser yields the mean temperature rise for an illumination at the center of the film. Noting that in a triangular distribution the mean value is half its maximum value, the mean temperature rise can be easily related to $\frac{q}{\kappa}$:

$$\text{Mean Rise} = \frac{1}{2} \text{Max Rise} = \frac{q}{\kappa} \frac{L}{8}$$

Thus, the temperature profile of the film is known.

B- Details on the photovoltage model

This section provides details on the model described in the discussion. Current densities J are related to the electrochemical potential gradient $\nabla \bar{\mu}$ and temperature gradient ∇T :

$$J_n = \sigma_n \frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} - \sigma_n S_n \nabla T, \quad (\text{A-7})$$

$$J_p = \sigma_p \frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} - \sigma_p S_p \nabla T, \quad (\text{A-8})$$

where $|e|$ is the elementary charge, $\sigma(x)$ the local electrical conductivity and $S(x)$ the local Seebeck coefficient. The lowerscript is used to distinguish hole (p) and electron (n) properties.

A photovoltage experiment consists in the measuring of the induced voltage in conditions where the total current is zero, that is:

$$J = J_n + J_p = 0. \quad (\text{A-9})$$

If both electrodes are made of the same metal and are at the same temperature, the photovoltage ΔV corresponds to the following integrals:

$$\Delta V = V(0) - V(L) = \int_0^L \frac{\nabla \bar{\mu}}{e} dx = \int_0^L S_{eff} \nabla T dx \quad (\text{A-10})$$

where $S_{eff}(x)$ is an effective coefficient for a material characterised by two electronic bands:

$$S_{eff} = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (\text{A-11})$$

The voltage difference as function of laser position x_0 has the form:

$$\Delta V(x_0) = \int_0^{x_0} S_{eff} \nabla T_{left} dx + \int_{x_0}^L S_{eff} \nabla T_{right} dx. \quad (\text{A-12})$$

Equation A-12 is justified by the fact that temperature gradients ∇T_{left} and ∇T_{right} on either side of the laser are constant, as shown in the previous section and has the following value:

$$\nabla T_{left}(x_0) = \frac{q(L-x_0)}{\kappa L} \quad (\text{A-13a}) \quad \text{and} \quad \nabla T_{right}(x_0) = \frac{-q x_0}{\kappa L}. \quad (\text{A-13b})$$

Combining Equations A-12 and A-13 and changing the integral limits, we obtain:

$$\Delta V(x_0) = \frac{q}{\kappa} \int_0^{x_0} S_{eff} dx - \frac{q x_0}{\kappa L} \int_0^L S_{eff} dx, \quad (\text{A-14})$$

Or equivalently

$$\frac{\kappa}{q} \Delta V(x_0) + \frac{x_0}{L} \int_0^L S_{eff} dx = \int_0^{x_0} S_{eff} dx. \quad (\text{A-15})$$

Assuming that the dependency of S_{eff} can be neglected over the temperature range induced by our laser, the integral $\int_0^L S_{eff} dx$ is independent of the laser position.

Thus, the differentiation relative to x_0 results in:

$$\frac{\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \frac{1}{L} \int_0^L S_{eff} dx = S_{eff}(x_0). \quad (\text{A-16})$$

The Seebeck coefficient at the position x_0 is then given by:

$$S_{eff}(x_0) = \frac{\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \bar{S} \quad (\text{A-17})$$

where \bar{S} is a constant offset corresponding to the average of the Seebeck coefficient. Thus, by varying x_0 , which implies the scanning of the laser over the film, one can obtain the relative profile of the Seebeck coefficient from the photovoltage data.

C- Dynamic in time

The temperature dynamic response $T(x,t)$ can be calculated from Equation A-18:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{q}{\kappa} \delta(x-x_0) + \frac{\rho c}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (\text{A-18})$$

where c is the specific heat and $\tilde{\rho}$ the density of the film. We will be looking at the situation in which a laser is turned on at the time $t=0$. Equation A-18 requires 3 boundary conditions:

$$T(0,t) = T_0, \quad (\text{A-19a})$$

$$T(L,t) = T_0, \quad (\text{A-19b})$$

$$T(x,0^-) = T_0. \quad (\text{A-19c})$$

Conditions A-19a and A-19b impose the temperature T_0 at both contacts while condition A-19c gives the temperature profile at time $t=0^-$, just before the light illumination. The temperature response $T(x,t)$ is decomposed in a transition component $V(x,t)$ and a stationary one $\Psi(x)$:

$$T(x,t) = V(x,t) + \Psi(x). \quad (\text{A-20})$$

Equation A-18 can thus be rewritten:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{q}{\kappa} \delta(x-x_0) + \frac{\rho c}{\kappa} \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (\text{A-21})$$

The stationary component $\Psi(x)$ agrees with the static expression of Fourier equation, given in Equation A-1. Hence, Equation A-21 can be simplified to:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{\kappa} \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (\text{A-22})$$

Working out the boundary conditions for V :

$$V(0,t) = 0, \quad (\text{A-23a})$$

$$V(L,t) = 0, \quad (\text{A-23b})$$

$$V(x,0^-) = T_0 - \Psi(x). \quad (\text{A-23c})$$

The transition component can be solved using separation of variables:

$$V(x,t) = \sum_m A_m \sin\left(\frac{m\pi x}{L}\right) e^{\frac{-m^2 \pi^2 \kappa}{L^2 \rho c} t} \quad (\text{A-24})$$

where A_m are coefficients which can be calculated from boundary condition A-23c. This development was undertaken in order to demonstrate that the transition component is a sum of exponentials. Also, if we consider only the first term, we observe that the decay time is proportional to the square of the trench length L^2 .

References :

- S1. Xia, W.; Wang, Y.; Bergstrasser, R.; Kundu, S.; Muhler, M. In Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption, 2007; Elsevier Science Bv: 2007; pp 247-250.
- S2. Hone, J.; Whitney, M.; Zettl, A. *Synthetic Metals* **1999**, 103, 2498-2499

ANNEXE 3 – Supplément à l'article 2

Photothermoelectric Effects in Single-Walled Carbon Nanotube Films: Reinterpreting Scanning Photocurrent Experiments

(http://www.springerlink.com/content/qu1w12j78u900421/12274_2011_Article_186_ESM.html)

by Benoit C. St-Antoine, David Ménard and Richard Martel.

I. n-Doping experiments

An initial photovoltage scan (the red profile shown in Fig. S-4) was performed on a 4 nm thick SWNT film contacted using palladium electrodes on a 1 mm thick glass substrate. The gap between the contacts was approximately 6 mm. Doping was performed by immersing the sample for 40 hours in a 25% weight solution of polyethylene imine (PEI) in water and methanol. The excess polymer was rinsed using methanol.

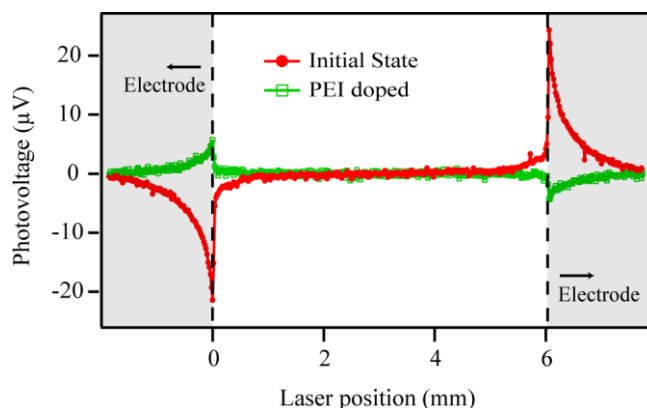


Figure S-4: Photovoltage profiles measured before and after PEI doping, as a function of the laser beam position relative to the edge of the left electrode.

The PV of the sample was measured before and after PEI doping. The results appear in Fig. S-4 as red and green curves, respectively. The resistance of the device was found to be modified by the chemical doping process (from 115 kOhm to 391 kOhm). The PEI doping inverses the sign of the PV profile, which is consistent with a change from p to n-type doping. PEI chemical doping is known to n-dope SWNTs [S3] and thus should change the Seebeck coefficient from positive to

negative values. Note that the effect is similar to that of a thermal annealing (see Fig. 5-10b in the main article).

II. Measurements of the Seebeck coefficients

The Seebeck coefficients of the different materials used as electrodes (palladium, bismuth and antimony) were measured on thin layers (with thicknesses of 30 nm, 40 nm and 40 nm, respectively) deposited on glass substrates. Temperature gradients were generated along the sample with a pair of Peltier modules and the temperatures were monitored at two positions, using E-type thermocouples in contact with the thin layer. The difference of potential, measured with the chromel leads, is shown in Fig. S-5 as a function of the temperature difference. The data are fitted with a linear regression and the slope corresponds to the difference of Seebeck coefficient between the chromel and the thin layer materials. Thus, since the absolute Seebeck coefficient for the chromel is $21.5 \mu\text{V/K}$ at room temperature [S4], the Seebeck coefficients for the palladium, bismuth and antimony are $-4 \mu\text{V/K}$, $-32 \mu\text{V/K}$ and $32 \mu\text{V/K}$, respectively.

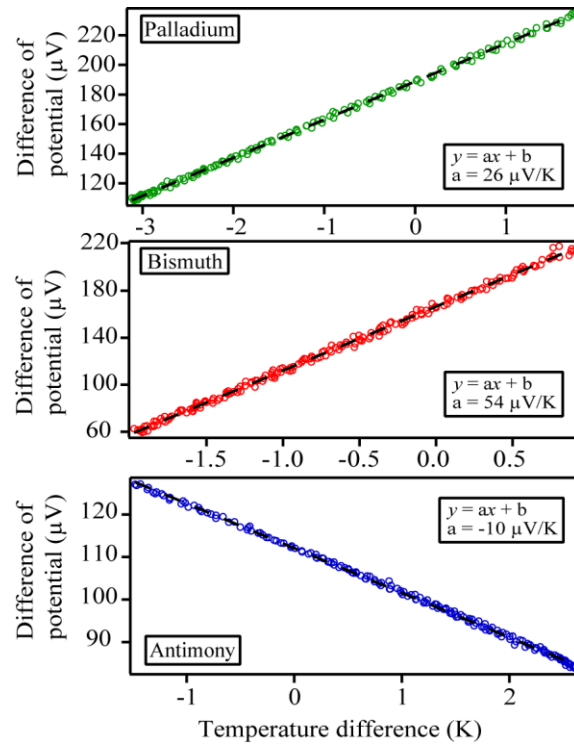


Figure S-5: The difference in potential measured on thin layers of (a) palladium, (b) bismuth and (c) antimony as a function of the temperature difference. The data are fitted by a linear regression.

References:

- S3 Shim, M.; Javey, A.; Kam, N. W.; Dai, H. Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11512–11513.
- S4 Gee, W.; Green, M. An improved hot-probe apparatus for the measurement of Seebeck coefficient. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1970**, *3*, 135–136.

ANNEXE 4 – Supplément à l'article 3

Single-Walled Carbon Nanotube Thermopile for Broadband Light Detection (<http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/nl1036947>)

by Benoit C. St-Antoine, David Ménard and Richard Martel.

I. Supplement to the experimental section

A- Atomic force microscopy (AFM) measurements

The Single-Walled Carbon nanotube (SWNT) film thickness was measured from AFM images. A topography of the film edge was performed. A section of the topography is shown in Figure S6. The film profile is characterized by a steep rise followed by a plateau. The average of the height plateau gives a film thickness of approximately 140 nm.

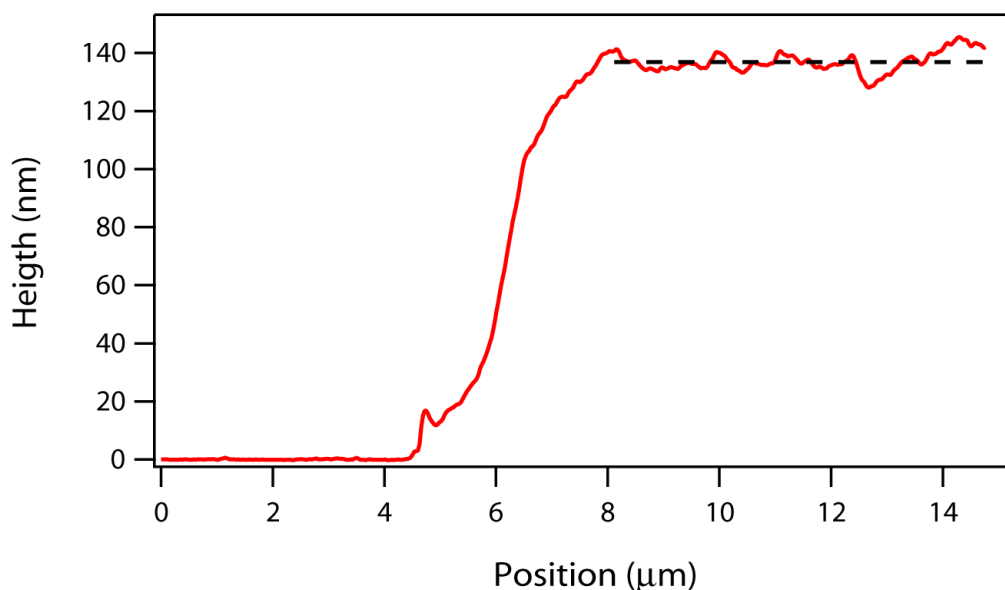


Figure S6: AFM line profile of the edge of the SWNT film.

B- Specifications of the supercontinuum laser.

The light used for the wavelength characterization of the photoresponse was provided by a supercontinuum laser (LEUKOS SM OEM) having an output power of 60 mW from 400 to 2400 nm. Two Bragg filters (one for the wavelengths under 1100 nm, another for the wavelengths over

1100 nm) were used for wavelength selection. Figure S7 shows the illumination intensity incident to the film as function of the radiation wavelength. The intensity ranges from less than 1 μW to approximately 50 μW at 530 nm. The profile is non-uniform and displays a peak at 530 nm. Also, the sharp increase in intensity at 1100 nm results from the change of Bragg filters. Germanium and silicon photodetectors were used for the measurements of the light intensity at wavelengths above and below 1100 nm, respectively. Edge filters at 550 nm and 1064 nm were used to eliminate the second order of the Bragg filters.

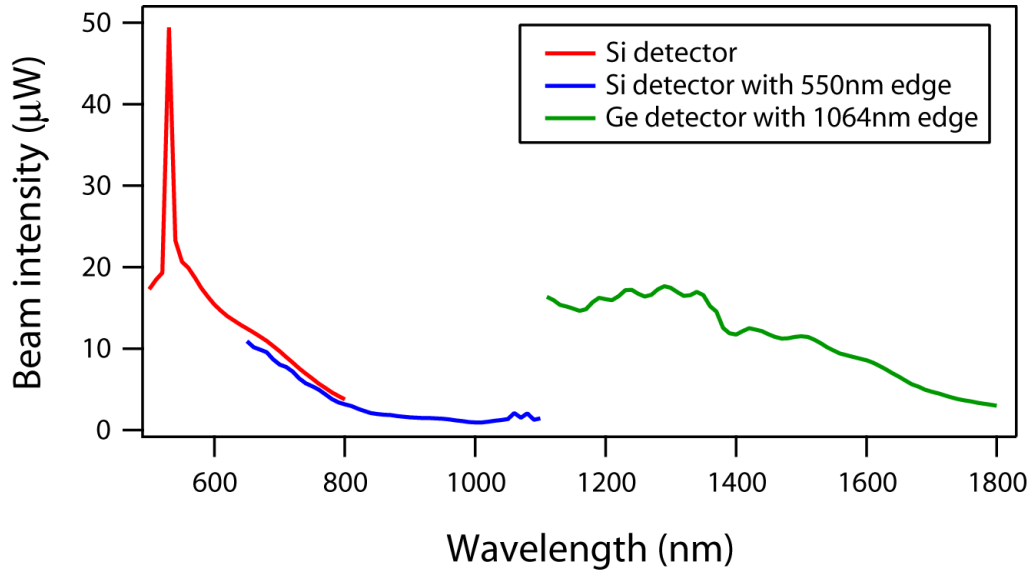


Figure S7: Wavelength dependence of the beam intensity incident to the film.

II. Supplement to the discussion

A- Description of the temperature profile

Figure S8 illustrates the system considered for our model. The system is treated as a 1-D structure, meaning that the film properties are homogeneous in the direction parallel to the electrode edges. The system consists of a SWNT film connecting two electrodes. The right edge of the left electrode is at position $x = 0$, while the left edge of the right electrode is at $x = L$. Electrodes are assumed to be ideal heat sinks, both at temperature T_0 . The laser, treated as a heat source of zero width at position x_0 , delivers an amount of heat which induces a heat current density q in the film. Heat transport in SWNT films has been shown to be essentially driven by phonons.[S5] Thus, we assume a uniform thermal conductivity κ for the film irrespective of its

doping profile. The temperature rise induced by the laser is assumed to be small enough that its impact upon thermal conductivity can be neglected. We also neglect energy losses by radiation and convection. With these assumptions, we can calculate the stationary profile of temperature $T(x)$ corresponding to the laser illumination at position x_0 using Fourier equation:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = -\frac{q}{\kappa} \delta(x - x_0), \quad (\text{A-25a})$$

where δ represents the Dirac distribution. Equation 1 requires two boundary conditions, which are

$$T(0) = T_0 \quad (\text{A-25b}) \quad \text{and}$$

$$T(L) = T_0. \quad (\text{A-25c})$$

Integration of Equation A-25a yields:

$$\frac{dT}{dx} \Big|_x = \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{q}{\kappa} H(x - x_0), \quad (\text{A-26})$$

where $H(x)$ is the Heavyside function. Integration of Equation A-26 yields:

$$T(x) = T \Big|_{x=0} + x \cdot \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{q}{\kappa} \cdot (x - x_0) \cdot H(x - x_0). \quad (\text{A-27})$$

The two unknown in Equations A-27 can be determined using the boundary conditions A-25b and A-25c, which results in:

$$T(x) = T_0 + \frac{q}{\kappa} \frac{(L - x_0)x}{L} - \frac{q}{\kappa} (x - x_0) H(x - x_0). \quad (\text{A-28})$$

Equation A-28 describes a triangular temperature profile characterized by a maximum at position x_0 . The maximal temperature of the film is thus at the laser position. Moreover, the temperature at the laser position x_0 can be described by the following parabolic function of x_0 :

$$T(x_0) = T_0 + \frac{q}{\kappa} \frac{(L - x_0)x_0}{L}. \quad (\text{A-29})$$

Figure S8 illustrates an example of the expected temperature profile. The dashed line represents the maximal temperature that can be achieved at the laser position.

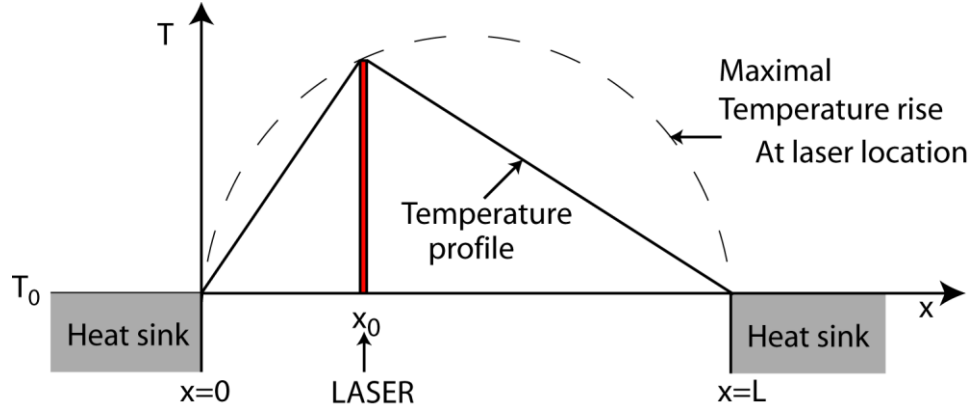


Figure S8: Schematic representation of the temperature profile for a laser excitation at position x_0 . The dashed line displayed the maximum temperature difference as function of the laser position.

The temperature gradient is thus constant on either side of the laser position x_0 and its value is given by the expressions:

$$\nabla T_{left}(x_0) = \frac{q \cdot (L - x_0)}{\kappa \cdot L} \quad (\text{A-30a}) \quad \text{and} \quad \nabla T_{right}(x_0) = \frac{-q \cdot x_0}{\kappa \cdot L}. \quad (\text{A-30b})$$

The factor $\frac{q}{\kappa}$ can be evaluated by the bolometric method presented in Reference S6. Analysis of resistance with and without laser yields the mean temperature rise for an illumination at the center of the film. Noting that in a triangular distribution the mean value is half its maximum value, the mean temperature rise can be easily related to $\frac{q}{\kappa}$ as:

$$\text{Mean Rise} = \frac{\text{Max Rise}}{2} = \frac{q}{\kappa} \frac{L}{8}.$$

Thus, the temperature profile of the film is known.

B- Model for the photothermoelectric effects

Current densities J are related to the electrochemical potential gradient $\nabla \bar{\mu}$ and temperature gradient ∇T :

$$J_n = \sigma_n \frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} - \sigma_n S_n \nabla T, \quad (\text{A-31})$$

$$J_p = \sigma_p \frac{\nabla \bar{\mu}}{|e|} - \sigma_p S_p \nabla T, \quad (\text{A-32})$$

where $|e|$ is the elementary charge, $\sigma(x)$ the local electrical conductivity and $S(x)$ the local Seebeck coefficient. The lowerscript is used to distinguish hole (p) and electron (n) properties.

A photovoltage experiment consists in the measuring of the induced voltage in conditions where the total current is zero, that is:

$$J = J_n + J_p = 0. \quad (\text{A-33})$$

If both electrodes are made of the same metal and are at the same temperature, the photovoltage ΔV corresponds to the following integrals:

$$\Delta V = V(0) - V(L) = \int_0^L \frac{\nabla \bar{\mu}}{e} dx = \int_0^L S_{eff} \nabla T dx. \quad (\text{A-34})$$

where $S_{eff}(x)$ is an effective coefficient for a material characterised by two electronic bands:

$$S_{eff} = \frac{\sigma_n S_n + \sigma_p S_p}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (\text{A-35})$$

The voltage difference as function of laser position x_0 has the form:

$$\Delta V(x_0) = \int_0^{x_0} S_{eff} \nabla T_{left} dx + \int_{x_0}^L S_{eff} \nabla T_{right} dx. \quad (\text{A-36})$$

Equation A-36 is justified by the fact that temperature gradients ∇T_{left} and ∇T_{right} on either side of the laser are constant, as shown in the previous section and has the following value:

$$\nabla T_{left}(x_0) = \frac{q(L-x_0)}{\kappa L} \quad (\text{A-37a}) \quad \text{and} \quad \nabla T_{right}(x_0) = \frac{-q x_0}{\kappa L} . \quad (\text{A-37b})$$

Combining Equations A-36 and A-37 and changing the integral limits, we obtain:

$$\Delta V(x_0) = \frac{q}{\kappa} \int_0^{x_0} S_{eff} dx - \frac{q x_0}{\kappa L} \int_0^L S_{eff} dx, \quad (\text{A-38})$$

or equivalently

$$\frac{\kappa}{q} \Delta V(x_0) + \frac{x_0}{L} \int_0^L S_{eff} dx = \int_0^{x_0} S_{eff} dx . \quad (\text{A-39})$$

Assuming that the dependency of S_{eff} can be neglected over the temperature range induced by our laser, the integral $\int_0^L S_{eff} dx$ is independent of the laser position.

Thus, the differentiation relative to x_0 results in:

$$\frac{\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \frac{1}{L} \int_0^L S_{eff} dx = S_{eff}(x_0) . \quad (\text{A-40})$$

The Seebeck coefficient at the position x_0 is then given by:

$$S_{eff}(x_0) = \frac{\kappa}{q} \frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0) + \bar{S}, \quad (\text{A-41})$$

where \bar{S} is a constant offset corresponding to the average of the Seebeck coefficient. Thus, by varying x_0 , which implies the scanning of the laser over the film, one can obtain the relative profile of the Seebeck coefficient from the photovoltage data.

C- Ideal Seebeck profile to maximize the photovoltage profile

In this section, we aim to deduce the maximum photovoltage for a SWNT film with local Seebeck coefficients ranging between S_1 and S_2 (with $S_1 < S_2$).

From Eq. A-41, one can deduce limits for the derivative of the photovoltage:

$$\min\left(\frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0)\right) = \frac{q}{\kappa} (S_1 - \bar{S}), \quad (\text{A-42a})$$

$$\max\left(\frac{d}{dx_0} \Delta V(x_0)\right) = \frac{q}{\kappa} (S_2 - \bar{S}). \quad (\text{A-42b})$$

Because of the relation $S_1 \leq \bar{S} \leq S_2$, the upper boundary for the derivative is positive while the lower boundary is negative.

Also, the model developed in the previous section assumes that the photovoltage is zero when the laser reaches both electrode (at $x_0=0$ and $x_0=L$). As a consequence, the maximum photovoltage is found when both constraints (A-42a) and (A-42b) are met, which yields the following local Seebeck profile:

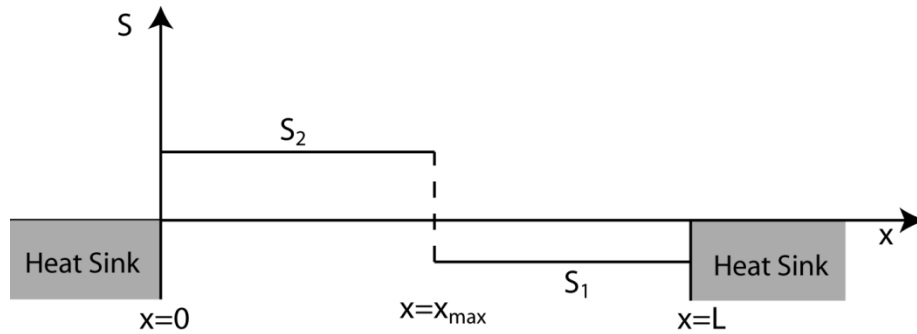


Figure S9: Schematic representation of the local Seebeck coefficient which optimizes the photovoltage.

The Seebeck profile depicted in Figure S9 could be obtained from a PN junction with an abrupt transition at position x_{\max} .

The photovoltage ΔV at position x_{\max} is given by:

$$\Delta V(x_{\max}) = \frac{q}{\kappa} (S_2 - \bar{S}) \cdot x_{\max} = \frac{q}{\kappa} \left(S_2 - \left(\frac{S_2 \cdot x_{\max} + S_1 \cdot (L - x_{\max})}{L} \right) \right) \cdot x_{\max}. \quad (\text{A-43})$$

The position x_{\max} that optimizes the photovoltage, satisfies:

$$\frac{d}{dx_{\max}} \Delta V(x_{\max}) = \frac{q}{\kappa} (S_2 - S_1) \cdot \left(1 - \frac{x_{\max}}{L} \right) - \frac{q}{\kappa} \frac{x_{\max}}{L} (S_2 - S_1) = 0. \quad (\text{A-44})$$

From Eq. 44, we find that:

$$x_{\max} = \frac{L}{2}. \quad (\text{A-45})$$

Thus, the Seebeck coefficient profile yielding the maximum photovoltage is a step-like profile with an abrupt transition at the center of the suspended region. The corresponding photovoltage profile has the shape of a triangle with the maximum value at the center. This result is given by:

$$\Delta V = \frac{q \cdot L}{4 \cdot \kappa} (S_2 - S_1). \quad (\text{A-46})$$

References :

S5. Hone, J.; Whitney, M.; Zettl, A. *Synthetic Metals* **1999**, 103, 2498-2499

S6. Itkis, M. E.; Borondics, F.; Yu, A.; Haddon, R. C. *Nano letters*. **2007**, 7, 900-4